

T.C
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AKIŞKAN YATAKLI ISIL İŞLEM
SİSTEMLERİNDE SAF TİTANYUMUN
NİTRASYONU

Elif COŞKUN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE
2006

T.C
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AKIŞKAN YATAKLI ISIL İŞLEM
SİSTEMLERİNDE SAF TİTANYUMUN
NİTRASYONU

Elif COŞKUN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç.Dr.Metin USTA

GEBZE
2006

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: Akışkan Yataklı Isıl İşlem Sistemlerinde Saf Titanyumun Nitrasyonu

YAZAR ADI: Elif COŞKUN

Bu çalışmada, saf titanyumun akışkan yatak ısıtım işlem sisteminde nitrülenmesi sonucu yüzeyde oluşan titanyum nitritler incelendi. Nitrasyon işlemi akışkan yatak ısıtım işlem fırınında azot (N_2) ve amonyak (NH_3) gazlarından gaz ortamda 550 °C de 12 saat, 650 °C de 12 saat, 750 °C de 12 saat ve 850°C de 2, 6 ve 12 saat süreyle uygulandı. Saf titanyum yüzeyi üzerindeki titanyum nitritlerin oluşumu XRD analiziyle doğrulandı. Metalografik çalışmalar saf titanyum yüzeyi üzerindeki titanyum nitritlerden oluşan tabakayı açığa çıkardı. Deneysel sonuçlar nitrileme süresi ve sıcaklığı ne kadar yüksek olursa o kadar kalın titanyum nitrit tabakası oluşturduğunu gösterdi. XRD analizleri, nitrasyon işlemi sonrası yüzeyde titanyum nitritlerin (TiN ve Ti_2N) oluştuğunu göstermektedir. Nitrit tabakası kalınlığı sıcaklık ve süre değişimiyle birlikte 20 ile 45 μm aralığında değişmektedir. Nitrilenmiş saf titanyum numunelerin yüzeyden itibaren mesafeye bağlı sertlikleri mesafeyle beraber düşmektedir. Altlık malzemenin üzerindeki nitritlerden oluşan tabakanın ortalama sertliği 550 ile 1100 HV aralığında değişirken, altlık malzemenin sertliği 252 ile 378 HV aralığında değişmektedir.

SUMMARY

TITLE OF THESIS: Nitriding of Pure Titanium in Fluidized Bed Furnace

WRITER: Elif COŞKUN

In this study, the titanium nitrides formed on pure titanium surface as a result of nitriding in fluidized bed system are examined. Nitriding process in fluidized bed furnace that includes nitrogen (N_2) and ammonium (NH_3) gases, was performed at 550, 650 and 750 °C for 12 hours and at 850 °C for 2, 6 and 12 hours. Titanium nitrides formed on pure titanium surface were verified by XRD analysis. The morphology of titanium nitrides layer on pure titanium surface was revealed by metallographic studies. Experimental results showed that the layer of titanium nitride increased with increasing time and temperature. In this study, it was possible to observe titanium nitrides (TiN and Ti_2N) by XRD study. The thickness of titanium nitride layer varied between 20 and 45 μm with the change of time and temperature. While average hardness of nitride layer on substrate material changed from 550 to 1100 HV range, the hardness of substrate material varied between 252 and 378 HV range.

TEŞEKÜR

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında, bilgi ve moral desteğiyle her zaman yanımda olan değerli hocam Prof. Hikmet Üçışık' a teşekkürlerimi sunuyorum.

Araştırma konumu seçilmesinde, çalışmamda bilgi desteğiyle bana çok büyük katkıları olan değerli hocam Doç. Dr. Metin Usta'ya teşekkürlerimi arz ederim.

Ailem bu yoğun çalışma dönemimde maddi, manevi desteğiyle her zaman yanımda olmuştur. Bu vesile ile çok sevdiğim anneme, babama ve kardeşlerime rahat bir çalışma ortamı sağlayarak bu süreçte bana yardımcı olmalarından ötürü ne kadar teşekkür etsem azdır.

Hipak Hidrolik Makine ve 3T Isıl işlem tesisinde çalışan tüm personele, araştırmamda bana yardımlarından ötürü teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMERY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xii
 1. GİRİŞ	 1
1.1. Titanyum ve Titanyum Alaşımları	1
1.2. Saf Titanyumun Özellikleri	4
1.2.1. Fiziksel Özellikleri	5
1.2.2. Kimyasal Özellikler	5
1.2.3. Titanyumun Mekanik Özellikleri	6
1.2.4. Titanyumun Kullanım Alanları	7
1.2.5. Titanyumun Reaksiyonları	7
1.3. Akışkan Yatak Fırın Sistemi	8
1.3.1. Akışkan Yatak Fırın Sisteminin Teori ve Prensipleri	8
1.3.2. Akışkan Yatak Fırın Sisteminin Sağladığı Özellikler	13
1.4. Titanyumun Akışkan Yatak Fırın Sisteminde Nitrasyonu	15
1.5. Nitrasyon Kinetiği	21
2. ÇALIŞMANIN AMACI	23
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	25
3.1 Deneylerde Kullanılan Numuneler	25
3.2. Nitrasyon İşlemi	25
3.3 X- Işınları Difraksiyon Analizi	26
3.4. Metalografik İncelemeler	27
3.5. Sertlik Ölçümleri	27
3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemesi	27
3.7. EDX İncelemesi	27
4. SONUÇLAR VE İRDELENMESİ	28

4.1 X- Işınları Difraksiyon Analizi	28
4.2 Sertlik Ölçümleri	32
4.3 EDX Ölçümleri	44
5. SONUÇLAR	48
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	53

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Pa	Pascal
μm	mikrometre
N	Newton
HV	Vickers sertliği
X	Tabaka kalınlığı
t	Nitrürleme süresi
K	Büyüme hız sabiti (m^2/sn)

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Akışkan yatak çeşitli kaynama türleri	9
1.2: Akışkan yatak sisteminde gaz hızına karşı basınç düşüşü	10
1.3: Yetersiz akışkanlıktaki banyolar için basınç düşüş diyagramları	11
1.4: Gaz dağıtıcı tablanın tipine bağlı olarak akışkanlık kalitesi	12
1.5: Titanyum – Nitrojen faz diyagramı	17
1.6: Akışkan yatak fırın sistemi şematik görünüşü	19
1.7: Akışkan yatak fırınının yatak içi ayrıntılı şeması	20
1.8: Akışkan yatak fırın sistemi	21
4.1. 550 °C de 12 saat nitrürlenmiş saf titanyum numunenin x-ışınları difraksiyon paterni	29
4.2. 650 °C de 12 saat nitrürlenmiş saf titanyum numunenin x-ışınları difraksiyon paterni	29
4.3: 750 °C de 12 saat nitrürlenmiş saf titanyum numunenin x-ışınları difraksiyon paterni	30
4.4: 850 °C de 12 saat nitrürlenmiş saf titanyum numunenin x-ışınları difraksiyon paterni	31
4.5: 850 °C de 6 saat nitrürlenmiş saf titanyum numunenin x-ışınları difraksiyon paterni	31
4.6: 850 °C de 2 saat nitrürlenmiş saf titanyum numunenin x-ışınları difraksiyon paterni	32
4.7: 550 °C de akışkan yatak fırında 12 saat nitrürlenmiş saf titanyumun SEM görüntüsü	34
4.8: 650 °C de akışkan yatak fırında 12 saat nitrürlenmiş saf titanyumun SEM görüntüsü.	35
4.9: 750 °C de akışkan yatak fırında 12 saat nitrürlenmiş saf titanyumun SEM görüntüsü	36
4.10: 850 °C de akışkan yatak fırında 12 saat nitrürlenmiş saf titanyumun SEM görüntüsü	37
4.11: 850 °C de akışkan yatak fırında 6 saat nitrürlenmiş saf titanyumun SEM görüntüsü	38

4.12: 850 °C de akışkan yatak fırında 2 saat nitrülen saf titanyumun SEM görüntüsü	39
4.13: Saf titanyumun nitrülenmesi 550 °C, 650 °C, 750 °C, 850 °C de nitrülenmesi sonucu sıcaklık-mikrosertlik (HV) grafiği	40
4.14: Saf titanyumun nitrülenmesi 550 °C, 650 °C, 750 °C, 850 °C de 12 saat nitrülenmesi sonucu sıcaklık-tabaka kalınlığı (µm) grafiği.	42
4.15: Saf titanyumun 850 °C de 2, 6 ve 8 saat nitrülenmesi sonucu sıcaklık-tabaka kalınlığı (µm) grafiği	43
4.16: Akışkan yatak fırın teknolojisinde 550 °C de 12 saat nitrülenmiş saf titanyumun EDX ölçüm sonucu.	44
4.17: Akışkan yatak fırın teknolojisinde 650 °C de 12 saat nitrülenmiş saf titanyumun EDX ölçümü.	45
4.18: Akışkan yatak fırın teknolojisinde 750 °C de 12 saat nitrülenmiş saf titanyumun EDX ölçümü.	46
4.19: Akışkan yatak fırın teknolojisinde 850 °C de 12 saat nitrülenmiş saf titanyumun EDX ölçümü.	47

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Saf titanyumun özellikleri	4
1.2: Saf titanyumun fiziksel özellikleri	5
1.3: Saf titanyumun kimyasal özellikleri	5
1.4: Saf titanyumun oda sıcaklığında mekanik özellikleri	6
4.1. Akışkan yatak fırın teknolojisinde nitrülenmiş saf titanyum numuneler üzerinde oluşan TiN ve Ti ₂ N fazlarından oluşan tabakanın nitrüleme sıcaklığına bağlı olarak tabaka sertlikleri	40
4.2. Akışkan yatak fırın teknolojisinde nitrülenmiş saf titanyum numuneler üzerinde oluşan TiN tabakasının nitrüleme sıcaklığına bağlı olarak tabaka kalınlığı	41
4.3. Akışkan yatak fırın teknolojisinde 850 °C de 2, 6 ve 8 saat nitrülenmiş saf titanyum numuneler üzerinde oluşan TiN tabakasının tabaka kalınlığı	42

1. GİRİŞ

1.1. Titanyum ve Titanyum Alaşımları

Titanyum, mühendislikte kullanılan metaller arasında doğadaki yaygınlığı bakımından alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra dördüncü sırada yer almaktadır. Ağır mineraller sınıfına giren en önemli titanyum mineralleri rutil (TiO_2) ve ilmenittir (FeTiO_3). Doğada ticari önemde rutil mineralinin çok az olmasına karşın, ilmenit minerali daha bol ve yaygın olarak bulunmaktadır. Son yıllarda, titanyum mineralleri ve titanyum metali çeşitli endüstri dallarında giderek artan miktarlarda tüketilmektedir. Rutil ve ilmenitten elde edilen titanyum dioksitinin yaklaşık % 95'i boya, kağıt, plastik ve tekstil sanayiinde pigment olarak kullanılmaktadır. Yakın zamana kadar daha çok beyaz pigment olarak kullanılan titanyum mineralleri, özellikle uzay endüstrisinin ilerlemesi sonucu, metalik titan eldesinde de önemli ölçüde kullanılmaya başlanmıştır. Rutil mineralinin hemen hemen tümü sahil kumlarından, ilmenit ise sahil kumlarından olduğu kadar diğer tür cevher yataklarından da elde edilmektedir. Önemli rutil yatakları Avustralya, Hindistan ve Meksika'da; ilmenit yatakları ise Avustralya, Norveç, ABD, Kanada ve Brezilya'da bulunmaktadır. İlmenitden cevher zenginleştirme ve metalurjik işlemler sonrasında hem titanyum metali hem de saf demir eldesi mümkündür. Sahil kumlarındaki ilmenitlerden titan ve demir üretimi başta Avustralya ve Güney Afrika'da olmak üzere pek çok ülkede başarıyla yapılmaktadır. [Andınç E, 1987]

Dünya toplam titan rezervinin 600-650 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Titan rezervlerinin ve üretiminin önemli bir kısmını Avustralya'nın doğu ve batı kıyılarındaki sahil plaserleri oluşturmaktadır. Avustralya'yı Brezilya, Hindistan, Güney Afrika Cumhuriyeti, B.D.T., Sierra Leone, Sri Lanka ve A.B.D. izlemektedir. Avrupa'da ise titanyum mineralleri üretiminin % 95'i Norveç tarafından yapılmaktadır. Avrupa'da titanyuma olan talep ise ithalat yolu ile karşılanmaktadır. Bugün, titanyum tüketiminde A.B.D. birinci sırada yer almaktadır. Özellikle A.B.D gibi teknolojik bakımdan gelişmiş olan ülkeler; hem dışarıdan ithal ettiği hem de kendi kaynaklarından kazandığı titanyum minerallerini, titanyum dioksit pigmenti ve titanyum metali üretimi gibi uç ürünlerin eldesinde kullanılmaktadırlar. [Andınç E, 1987]

Türkiye açısından, ağır mineral madenciliği paralelinde titanyum mineralleri madenciliğine bakıldığında, öncelikle, üç tarafı denizlerle çevrili 8333'km sahil şeridi uzunluğuna sahip ülkemiz, jeolojik açıdan büyük bir avantaja sahiptir. Son yıllarda maden işletme açısından kaydedilen teknolojik gelişmeler sahil plaserlerinin denize doğru uzanımının da işletilebilmesini mümkün kılmaktadır. Türkiye yüzölçümünün % 8'i kadar bir alanı kapsayan sahil plaserleri içerisinde karalardan taşınan ve mekanik yolla zenginleşen rutil, ilmenit vs gibi ağır minerallerin ekonomik miktarda uygun yerlerde yataklandığı bilinmektedir. Ancak, diğer yeraltı zenginliklerinde de olduğu gibi titanyum mineralleri açısından da ülkemizde, şimdiye kadar yeterli arama, etüd ve rezerv geliştirme çalışmaları malesef yapılamamıştır. Bugüne kadar ağır mineral etüd ve madenciliği açısından yapılan çalışmaların özeti şöyledir: İstanbul-Şile sahil kum etüdlerinde 500 ton zirkon, ilmenit ve rutil rezervi saptanmıştır. Sahil plaserleri etüdları sonucu titanyum mineralleri, zirkon, monazit ve diğer ağır ve nadir toprak elementleri rezervlerinin kayda değer miktarda olduğu vurgulanmıştır. Çanakkale-Geyikli sahil kumlarının özellikle titanyum mineralleri ve zirkon açısından önem taşıdığı ifade edilmiştir. Manisa-Salihli yöresinin altın, rutil, ilmenit, zirkon, manyetit ve apatit gibi ağır minerallerce önem taşıdığı saptanmıştır. Manisa-Demirci yöresi etüdlerinde 100-700 ppm mertebesinde zirkona rastlanmıştır. Karadeniz sedimanlarının M.T.A tarafından yapılan etüdlerinde, 53 lokasyondan alınan karotlardan 40 element olduğu ve bu elementler içerisinde 40-100 ppm zirkon ve rutil bulunduğu belirlenmiştir. Özellikle Ünye'nin batısından, Yeşilirmak ağzına kadar uzanan, yaklaşık 50 km uzunluğundaki Çarşamba ovasının 160 milyon tondan fazla ağır mineral rezervli kumlara sahip olduğu belirtilmiştir. Bölgedeki diğer küçük plaser oluşumları da ele alındığında görünür - muhtemel rezerv yaklaşık 190 milyon tona ulaşmaktadır. Ormanlı-Terkos bölgesinde ise, 5 km uzunluk, 400 m genişlik ve 24 m'lik derinlik boyunca ağır minerallerin yataklandığı belirlenmiştir. Ancak yatağın tenör açısından bir ekonomik değer taşımadığı saptanmıştır. Ayrıca, MTA Genel Müdürlüğünce, Küçük Menderes ve Gediz havzalarında yapılan araştırmalarda önemli rutil ve ilmenit zenginleşmeleri tespit edilmiştir. MTA Hakkari ve Yozgat civarında titanyum rezervlerinden bahsetse de tenörleri ve tam rezervleri belirgin değildir. Özetle, ülkemizde maalesef ağır mineral açısından etüd edilmemiş daha pek çok saha mevcuttur. [Kurşun İ,1997]

Türkiye'nin herhangi bir titan cevheri üretimi henüz yoktur ve tüm titan mineralleri gereksinimini ithalat yoluyla karşılamaktadır. Devlet İstatistik Enstitüsü verilerine göre, 2000 yılında toplam 10.000 tonluk yani yaklaşık 2.5 milyon \$'lık titan cevheri ve titan oksitleri ithalatı gerçekleşmiştir. Ülkemizde başlıca boya, tekstil, kağıt, plastik elektrod vb. sanayi dallarında tüketilmekte olan titan oksitler yanında, yakın bir gelecekte kurulması planlanan uçak ve ağır sanayi tarafından da metalik titana gereksinim duyulacak ve ithalat miktarı yapılan projeksiyonlara göre daha da artacaktır. İlgili kuruluşlar tarafından cevher arama çalışmalarının hızlandırılması yanında, kısa zamanda dünyada bir patent yarışı şeklinde sürdürülen titan mineralleri ve metalik titan üretimi teknolojisine uygun akım şemalarının geliştirilmesi ve tesis tasarımlarının oluşturulması da gerekmektedir. Ayrıca, rutilin diğer titan minerallerine göre gerek Dünyada, gerekse Ülkemizde rezervlerinin sınırlı olması, uluslararası alanda talebin sentetik rutil, ilmenit ve şamlara yönelebileceği dikkate alınarak, yeni kaynakların araştırılıp bulunması ve işletilmesi de önemli diğer bir noktadır. [Kurşun İ,1997]

Bunun yanı sıra, ülkemiz demir-çelik sanayinin ham demir cevherine ihtiyacı her geçen gün artmaktadır. Ülkemizde entegre tesislerin gereksinimi olan 9.5 milyon ton demir cevherinin 5 milyon tonu ithalat yoluyla karşılanmaktadır. Sürdürülen yanlış ithalat politikaları nedeni ile demir cevheri madenciliği yok edilme noktasına getirilmiştir. Bu nedenle, yılda yaklaşık 140 milyon dolar tutarında demir cevheri ithal edilmekte, buna karşılık ihracat hemen hemen yok sayılacak boyuttadır. Sahil kumlarındaki ağır minerallerden, bir dizi cevher zenginleştirme ve metalurjik işlemleri sonucunda hem titanyum minerallerinin hem de ham demir üretimi mümkündür. Avustralya ve Güney Afrika başta olmak üzere Dünyanın pek çok ülkesinde demir üretiminin bir kısmı sahil kumlarından kazanılmaktadır. Sahil kumlarımızdan Dünya'da uygulanan proseslere dayanılarak, titan ve demir eldesi imkanlarının araştırılması her iki minerali de dışarıdan alan ülkemiz için doğal kaynaklarımızın katma değer olarak kullanımı açısından kuşkusuz çok önemlidir. [Kahrıman A. ve Başçetin A., 2002]

Sonuç olarak, Avrupa Birliğine girme çabalarımızın yoğun olarak sürdürüldüğü bu dönemde, ağır mineral madenciliği açısından avantajlı bir coğrafi konumda olan, üç tarafı denizlerle çevrili ülkemizde yeterli rezerv arama ve geliştirme çalışmaları

henüz yapılmamıştır. Bu çalışmaların ivedilikle yapılarak mevcut titanyum rezervleri ve özelliklerinin belirlenmesi, ekonomimize katma değer yaratması açısından gereklidir. Mevcut rezervlerden, Dünya'da uygulanan proseslere dayanılarak titan ve demir eldesi imkânlarının araştırılması, gerek her iki minerali de dışarıdan alan ülkemiz için, gerekse Avrupa Birliği ülkeleri için önem arz etmektedir. [Andınç E, 1987]

1.2. Saf Titanyumun Özellikleri

Tablo 1.1. Saf titanyumun özellikleri [E. A. Brandes & G.B. Brook]

Atom numarası:	22
Atom ağırlığı:	47.867 g/mol
Oda koşullarında (25°C 298 K):	Gümüşümsü katı
Metal	d-blok elementi Titanyum metalı ilk olarak 1791 yılında William Gregor tarafından bulunmuştur. Titanyum metalı hemen hemen bütün silikat taşlarında (TiO₂), ilmenit(FeTiO₃) mineralinde ve boksitte bulunur. Saf titanyum eldesi TiCl₄ bileşiğinin magnezyum ile indirgenmesi sonucunda elde edilir. $\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} (1100^\circ\text{C}) \rightarrow 2\text{MgCl}_2 + \text{Ti}$ Diğer bir saf titanyum eldesi ise titan halojenürlerinin inert gaz atmosferinde elektrolizi ile gerçekleşir.

1.2.1. Fiziksel Özellikleri

Tablo 1.2. Saf titanyumun fiziksel özellikleri [E. A. Brandes & G.B. Brook]

Yoğunluğu:	4.507 g/ml
Erime noktası:	1668°C (1941K)
Kaynama noktası:	3287°C (3560K)
Molar hacmi:	10.64 ml/mol
Mineral Setliği:	6.00
Isı iletkenliği(300K):	0.219W cm ⁻¹ K ⁻¹
Özgül ısı:	0.520 J g ⁻¹ K ⁻¹
Buharlaştırma Entalpisi:	425 kJ mol ⁻¹
Atomlaşma Entalpisi:	471 kJ mol ⁻¹

1.2.2. Kimyasal Özellikler

Tablo1.3. Saf titanyumun kimyasal özellikleri

Elektronik konfigürasyonu:	[Ar].3d ² .4s ²
Kabuk yapısı:	2.8.10.2
Elektronegatiflik:	1.54 (Pauling birimine göre) 1.09 (Sanderson elektronegatifliğine göre)
Elektron ilgisi:	7.6 kJmol ⁻¹
Atomik Yarıçapı:	140 A°

1.2.3 Titanyumun Mekanik Özellikleri

Saf Titanyumun Oda Sıcaklığında Mekanik Özellikleri

Tablo 1.4: Saf titanyumun oda sıcaklığında mekanik özellikleri [E. A. Brandes & G.B. Brook]

Tanım	Derece	Durum	%0.2 akma steresi MPa	Gerilme direnci MPa	Uzama %		Kesit alandaki % azalma	Esneklik modul GPa	Rijitlik GPa
					50 mm	5D			
İodit	Saf,60HV		103	241	55		80		
IMI 115	Ticari saflıkta	Tavlanmış levha	255	370	33				
		Tavlanmış çubuk	220	370		40	70		
		Tavlanmış tel		390	38				
IMI 125	Ticari saflıkta	Tavlanmış levha	340	460	30				
		Tavlanmış çubuk	305	460		28	57		
		Tavlanmış tüp	325	480	35				
IMI 130	Ticari saflıkta	Tavlanmış levha	420	540	25			105	38
		Tavlanmış çubuk	360	540		24	48		
		Tavlanmış tel		550	24				
		Serleştirilmiş-tel		700	11.5				
IMI 155	Ticari saflıkta	Tavlanmış levha	540	640	24				
IMI 160	Ticari saflıkta	Tavlanmış çubuk	500	670		23	46		
		Tavlanmış tel		690	24				

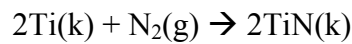
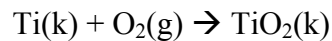
1.2.4. Titanyumun Kullanım Alanları

- TiO_2 bileşiği boya, kağıt, plastik üretiminde beyaz renk pigmenti ve dolgu pigmenti olarak,
- Titanyum metali darbelere ve aşınmaya karşı sert çelik alaşımlarında,
- TiCl_4 bileşiği butadin ve stiren gibi bileşiklerin polimerizasyonunda katalizör olarak ve camların renklendirilmesinde,
- Çelikten daha dayanıklı fakat %45 daha hafif olması nedeniyle bir çok cihazın üretiminde
- Dayanıklılığı ve asitlere karşı direnci nedeniyle çeşitli alaşımların bileşiminde,
- Deniz suyunun aşındırıcı özelliğine karşı dirençli olması nedeniyle deniz suyunun tatlı suya dönüştürüldüğü işletmelerde ve deniz araçlarının denizle temas eden yüzeylerinin kaplanmasında,
- Kızıl ötesi ışığı yansıtma özelliğine sahip olması nedeniyle bazı boyaların yapımında kullanılmaktadır. [Yalçın B. ve Yılmaz N., 2002]

1.2.5. Titanyumun Reaksiyonları

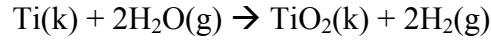
Hava ile Reaksiyonu

Titanyum metalinin yüzeyi ince bir oksit tabaka ile kaplandığı için havadan etkilenmez. Havada yanması ile TiO_2 ve TiN_2 oluşur. [Yalçın B. ve Yılmaz N., 2002]



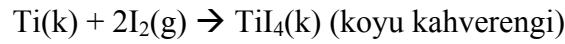
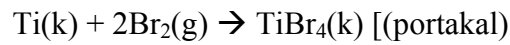
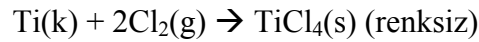
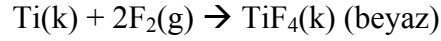
Su ile Reaksiyonu

Titanyum metalinin yüzeyi ince bir oksit tabaka ile kaplandığı için su ile reaksiyon vermez. Fakat su buharı ile titanyum (IV) oksit bileşiğini oluşturur. [Yalçın B. ve Yılmaz N., 2002]



Halojen ile Reaksiyonu

Titanyum metali halojenlerle sıcaklığa bağlı olarak titanyum(IV) halojenürlerini oluşturur. [Yalçın B. ve Yılmaz N., 2002]



Asit ile Reaksiyonu

Titanyum metali hidroflorik asit ile çok rahat reaksiyona girerek hekzaflortitanit kompleks anyonunu oluşturur. [Yalçın B. ve Yılmaz N., 2002]

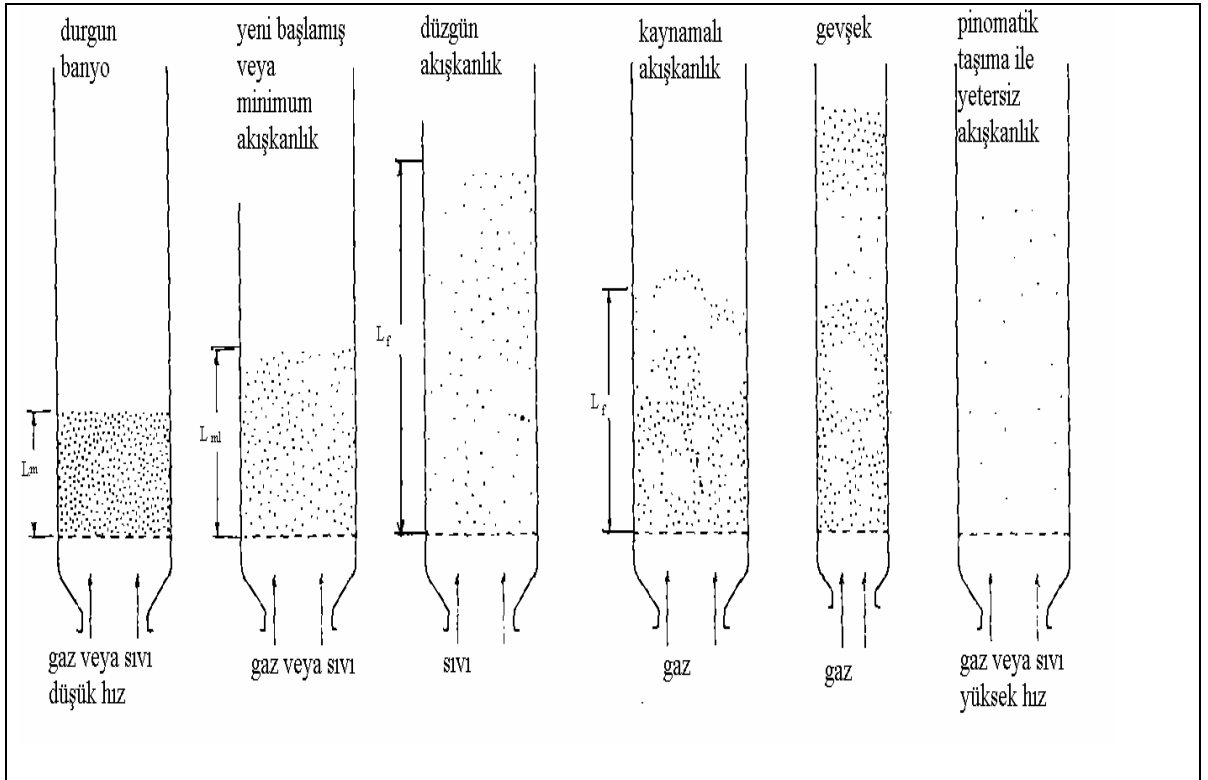


1.3. Akışkan Yatak Fırın Sistemi

1.3.1. Akışkan Yatak Fırın Sisteminin Teori ve Prensipleri

Akışkan yatak fırın teknolojisi, Isıl işlem için dünyanın her yerinde, özellikle Amerika ve İngiltere 'de yaygın şekilde kullanılmaktadır.

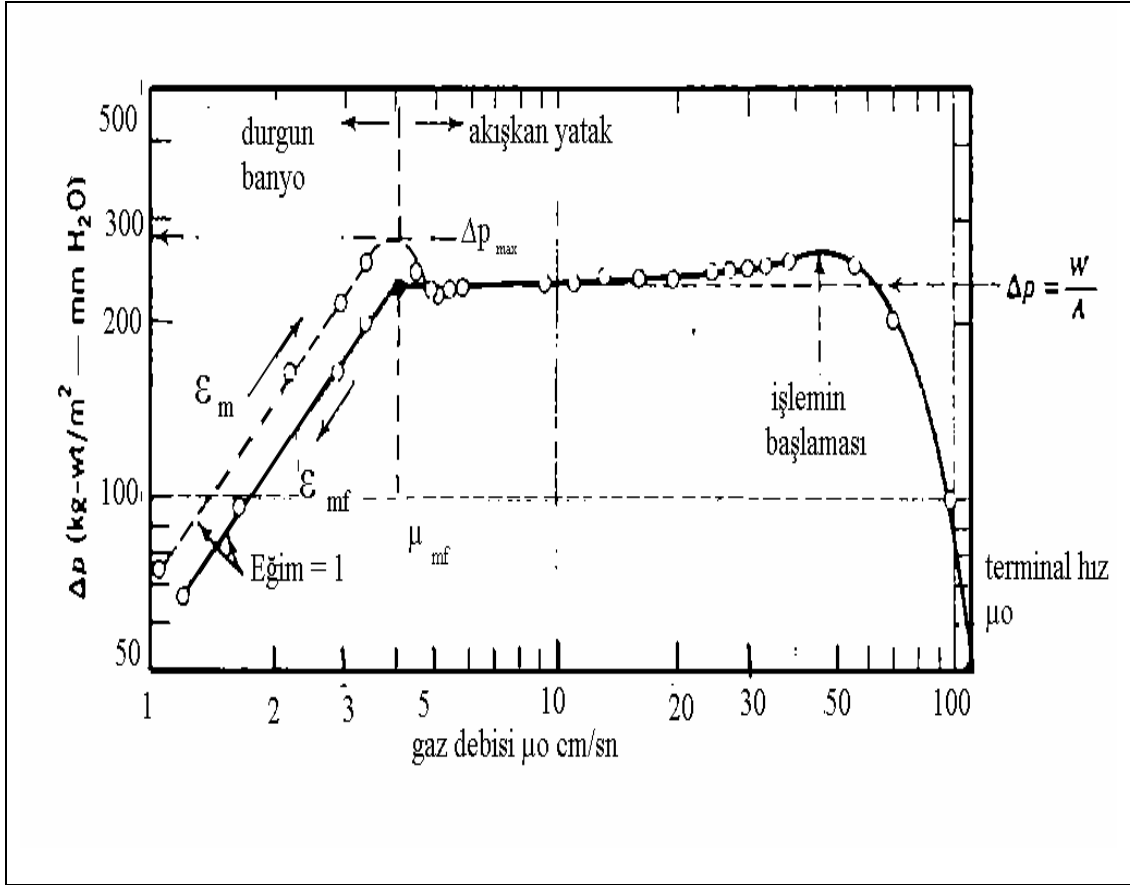
Akışkan yatak fırın sisteminde çok ince seramik toz (genellikle alümina oksit Al_2O_3) içeren banyo bulunmaktadır. Fırın ortamına alttan gaz girişiyle ince taneli alümina oksit tozları mikroskobik olarak ayrılarak akışkan gibi hareket etmeye başlar. Bu sistem adını bu akışkan davranışından almaktadır. [Reynoldson, 1989]



Şekil 1.1. Akışkan yatak çeşitli kaynama türleri

Akışkan yatak sisteminde banyoda ısı transferini ve homojenliğini ve gazın homojen dağılmasını sağlayan, banyodaki kumdur. Boynada düzgün homojenliği elde etmek için etkili olan faktörlerin başında gaz debisi ve banyo iç basıncı değişimi gelir. [Reynoldson, 1989]

Fırın ortamına verilen gaz fırın iç basıncını değiştirir ve böylece akışkanlık sağlanır. Şekil.1.1'de fırın ortamına giren gazın hızına bağlı olarak oluşan kaynama türleri gösterilmektedir. Düzgün akışkanlık ortamdaki kum taneciklerinin homojen olarak dağılması, hareket etmesiyle sağlanır. Fırın içindeki basınç yüksek olduğunda veya gazın homojen dağıtılamaması gibi bazı durumlarda homojen bir akışkanlık sağlanamaz ve kaynamalı akışkanlık veya gevşek kaynama görülür. [Reynoldson, 1989]



Şekil 1.2. Akışkan yatak sisteminde gaz hızına karşı basınç düşüşü

Akışkan yatak fırın sisteminde akışkanlık kalitesi yani kumun fırın ortamındaki hareketinin homojenliği, fırında yapılacak ısı işlemin kalitesini belirleyen en önemli faktördür. [Reynoldson, 1989]

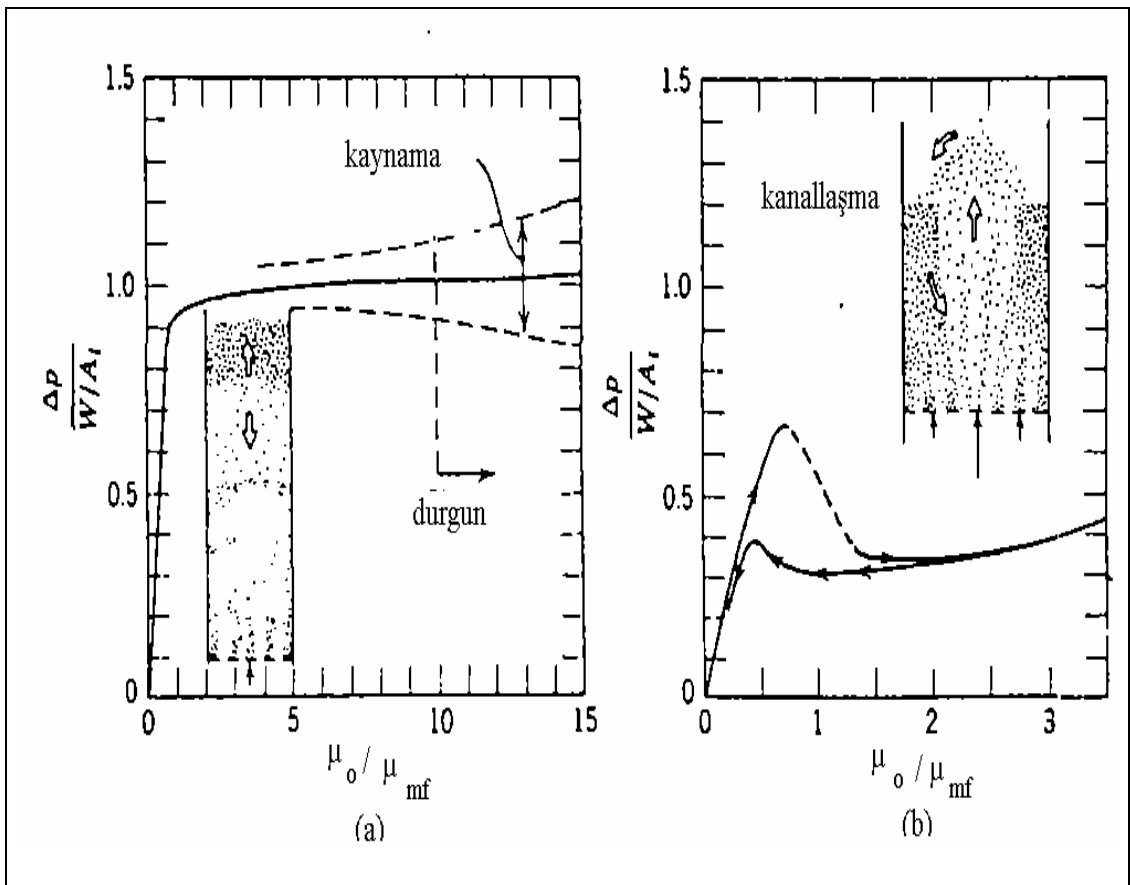
Akışkanlığın kalitesini belirlemek için basınçtaki değişime (Δp) karşı hız (μ_o) faydalı olur. İyi bir akışkan yatak aşağıdaki şekil.1.2’de verilen diyagramdaki gibi davranır. [Reynoldson, 1989]

Şekil.1.2’ de birinci bölgede basınç değişimi gaz hızı ile orantılıdır. Genellikle banyo içerisindeki düşük debi oranı, yatağın statik basıncından daha yüksek olan, maksimum değerine (Δp_{max}) erişir. Gaz hızındaki artışla birlikte banyoda aniden ϵ_m (fraction of voids in fixed bed of particles) den ϵ_{mf} ye (fraction of voids at minimum fluidisation) yükselir. Böylece basınç değişiminde azalma olur. Gaz hızlarıyla yatak genişler ve gaz kabarcıklarının yükseldiği görülür. Buda heterojen bir banyo sağlar. [Reynoldson, 1989]

İkinci bölgede gaz debisindeki yükselmeye karşın, basınç değişimi neredeyse sabit kalır. Bu hidrodinamik davranışta bu yoğun faz sıvı gibi hareket eder ve şekil.1.1' de görüldüğü gibi düzgün akışkanlık elde edilir. [Reynoldson, 1989]

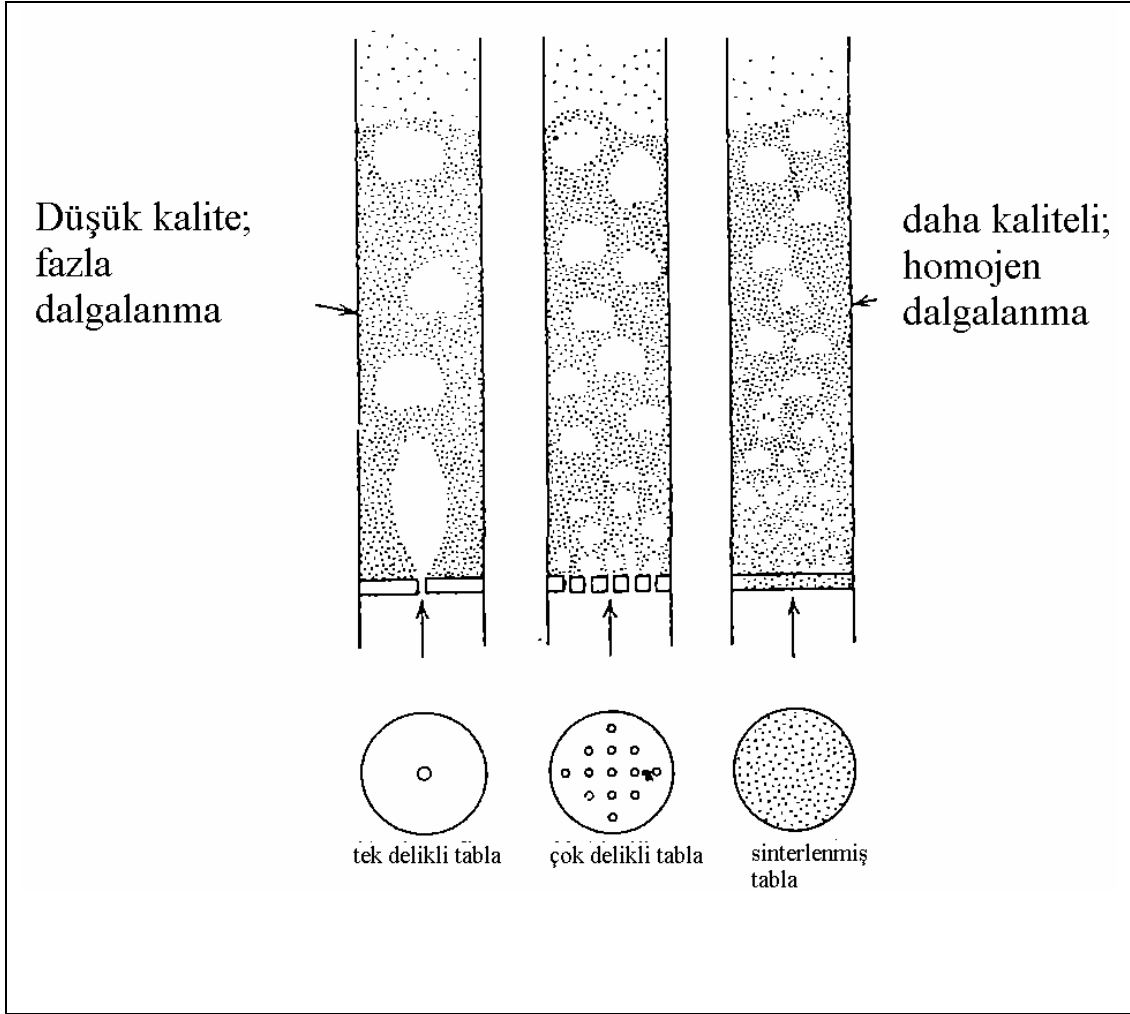
Eğer gaz debisi düşük olursa fırın iç basıncı yüksek kalacağından şekil.1.1.' de görüldüğü üzere fırın ortamı durgun banyo halinde kalır. [Reynoldson, 1989]

Gaz debisinin çok yüksek olması halinde fırın iç basıncı çok düşük kalacaktır. Bu durumda akışkanlık yeterli olmayacaktır. Şekil.1.1.'de gösterildiği üzere sistem yetersiz akışkanlıkta çalışır. [Reynoldson, 1989]



Şekil 1.3: Yetersiz akışkanlıktaki banyolar için basınç düşüş diyagramları

Şekil.1.3.'de zayıf akışkanlıktaki akışkan yatak figürleri gösterilmektedir. Şekil.1.3(a).’da durgun bir yatak gösterilmektedir. Burada minimum akışkanlıkta eğimin karakteristik keskin değişimi görülmemektedir. Şekil.1.3b.’de tamamlanmamış bağlantı görülmektedir; yani fırın ortamında lokal akışkanlık bulunmaktadır. [Reynoldson, 1989]



Şekil 1.4: Gaz dağıtıcı tablanın tipine bağlı olarak akışkanlık kalitesi

Akışkan yatak fırın sisteminde amaç banyo ortamında kaliteli akışkanlığı elde etmek ve böylece en uygun ısı transferini ve gazın homojen dağılımı sağlamaktır. [Reynoldson, 1989]

Akışkan yatak ortamında akışkanlığı etkileyen birçok faktör vardır. Ancak bunlardan en önemlilerinden bir diğeri de gaz dağıtıcı tablanın tipidir. Gaz sisteme fırın alt kısmındaki borudan eklenir. Gazın banyoya girerken homojen dağılması için difüzyon tablası olarak da adlandırılan dağıtıcı tabladan geçer. Şekil.1.4.'de bu tablalar şematik olarak gösterilmektedir. Gazın homojen dağıtılmasını sağlamak için en uygun tabla çeşidi sinterlenmiş tabladır. Tablanın tek delikli olması halinde taban yan yüzeylerde kalan kum hareketsiz kalır ve böylece fırın iç basıncı yüksek olur, bu durumda banyo tabanında lokal kaynama oluşur ve akışkanlık kalitesi düşüktür.

Tabla mümkün olduğunca sık ve homojen delikli olmalı ki alt tarafta toplanan gazın, banyoya homojen bir şekilde dağıtımı yapılabilsin. [Reynoldson, 1989]

1.3.2. Akışkan Yatak Fırın Sisteminin Sağladığı Özellikler:

Akışkan yatak fırın sisteminin en önemli avantajlarından biri çevre dostu olmasıdır. Çalışma koşulları son derece temizdir. Hiçbir kimyasal atık oluşturmamaktadır. [Reynoldson, 1989]

“Akışkan Yatak Fırınları, ısıtım işlemi proseslerindeki üstünlüğü, bilimsel ve endüstriyel çevrelerce kabul edilmiş ve birleşmiş milletler tarafından çevreyi kirletmediği için ödüllendirilmiş yeni bir teknolojidir” [Reynoldson, 1989]

Akışkan yatak fırın teknolojisiyle ısıtım işlemi uygulanan malzemelerde yüzey temizliği, homojen sertlik dağılımı, yüksek tokluk, darbe direnci gibi mekanik özellikler yüksek kalitede sağlanabilir. [Reynoldson, 1989]

Akışkan yatak fırını teknolojisinin sağladığı özel ortam sayesinde ısıtım işlemi uygulanan parçalarda çarpılma riski, boyutsal değişimler diğer teknolojilere göre çok daha azdır. Isıtım işlemi sonrası parça yüzeyleri son derece temizdir. Yüzeyde kimyasal kalıntılar, yanma, yüzeyde pürüzlülük oluşumları gözlenmez. [Reynoldson, 1989]

Akışkan yatak fırın teknolojisinin sağladığı özel ortamında, koruyucu gaz atmosferi altında sağlanan yüksek kaliteli ısıtım işleminin, uygulama süresi diğer teknolojilere göre daha kısa zaman almaktadır. Ayrıca ısıtım işleminin takibini sağlamaktadır ve kalite ölçülebilmektedir. Parça yüzeyinde hiçbir deformasyona neden olmadığından, işlemin tekrarlanabilmesini mümkün kılmaktadır. [Reynoldson, 1989]

Özetle akışkan yatak fırın teknolojisinin en önemli avantajları

- Yüksek ısıtım işlem kalitesi
- Çevre dostu
- Kısa sürede işlem uygulayabilmesi
- Son derece güvenli bir teknoloji

- Koruyucu gaz atmosferi altında
- Isıl işlem uygulanan parçalarda sertlik tüm hacimde homojendir
- Çarpılma riski çok düşüktür
- Yüzey sertleştirme yapılan parçalarda sertlik dağılımı çok homojendir

Akışkan yatak fırınlarında uygulanan ısıt işlemler:

- Tavlama
- Nitrasyon ,
- Sementasyon,
- Karbonitrasyon,
- Çekirdek Sertleştirme,
- Nitrokarbürizasyon,
- Diğer yüzey işlemleri,
- Normalizasyon işlemleri;

Isıl İşleme Tabi Tutulacak Malzemeler

- Çelik malzemeler
- Çelik dökümler
- Paslanmaz çelikler
- Dökme demirler
- Alüminyum
- Bakır
- Titanyum
- Özel üretilmiş amaca uygun çelik ve demir dışı malzemeler

Akışkan yatak fırın teknolojisinde bu özellikleri sağlayan sistemdeki özel ortamdır. [Reynoldson, 1989]

Akışkanlaştırma işlemi ortamın kuru olmasını gerektirir. Çok ince parçacıklara ayrılmış partiküller (tipik olarak kullanılan malzeme alüminyum oksittir). Ortama aşağıdan verilen hareketli gaz sayesinde, mikroskobik boyutta birbirlerinden bağımsız hareket ederek, gözle fark edilebilecek şekilde sıvı gibi davranmaya başlar.

Gaz akışkan yataklarının yoğun faz sıvılaştırma yatakları gibi olduğu düşünülebilir; çünkü yoğun faz akışkan yatakları üst limiti veya yüzeyi açıkça belirterek ortaya koyar. Fakat yeterince yüksek akışkanlık akış debisinde katının son hızı aşırı artar, yatağın üst yüzeyi kaybolur, sürüklenme fark edilir hale gelir ve katı, sıvı dalgalanması ile yataktan dışarı taşınır. Bu aşama, katıların hava basıncı yardımıyla taşınımı ile birlikte sıvılaştırma yatağının dağılmasına, sulanmasına veya zayıf fazlı olmasına sebep olur. Katıların ve sıvıların tek başına özellikleri akışkan niteliklerini (düz veya hareketli akışkanlaştırmaların olup olmadığı..) saptamasına rağmen katı karıştırma oranına, kabarcıkların boyutu ve yataktaki heterojenliğin derecesi gibi birçok faktör etki eder. Bu etkenler yatağın geometrisi, gaz akış debisi, gaz distribütörünün tipi ve ekranlar, akımı kontrol eden yüzeyler ve ısı değiştiriciler gibi iç kabın özelliklerini içerir. [Reynoldson, 1989]

Görerek gözlemin mümkün olmadığı durumlarda, basınç düşüşü-hız diyagramları kabataslak bir gösterim sunarak, sıvılaştırmanın özellikleri konusunda yön verici davranırlar. [Reynoldson, 1989]

Fırın ortamının ısıtılması ve ortamdaki kumun alttan verilen gazla hareketlendirilmesi sonucu ince seramik kum parça yüzeyine sürtünmeli olarak temas ederek hem ısıyı, hem de gazı parça yüzeyine homojen olarak iletir ve dağıtır. Fırın ortamına alttan verilen gaz yakılarak fırından uzaklaştırılır. Böylece çevreye zararı yoktur, ayrıca parça yüzey kalitesi ve homojen sertlik dağılımı sağlanır. [Reynoldson, 1989]

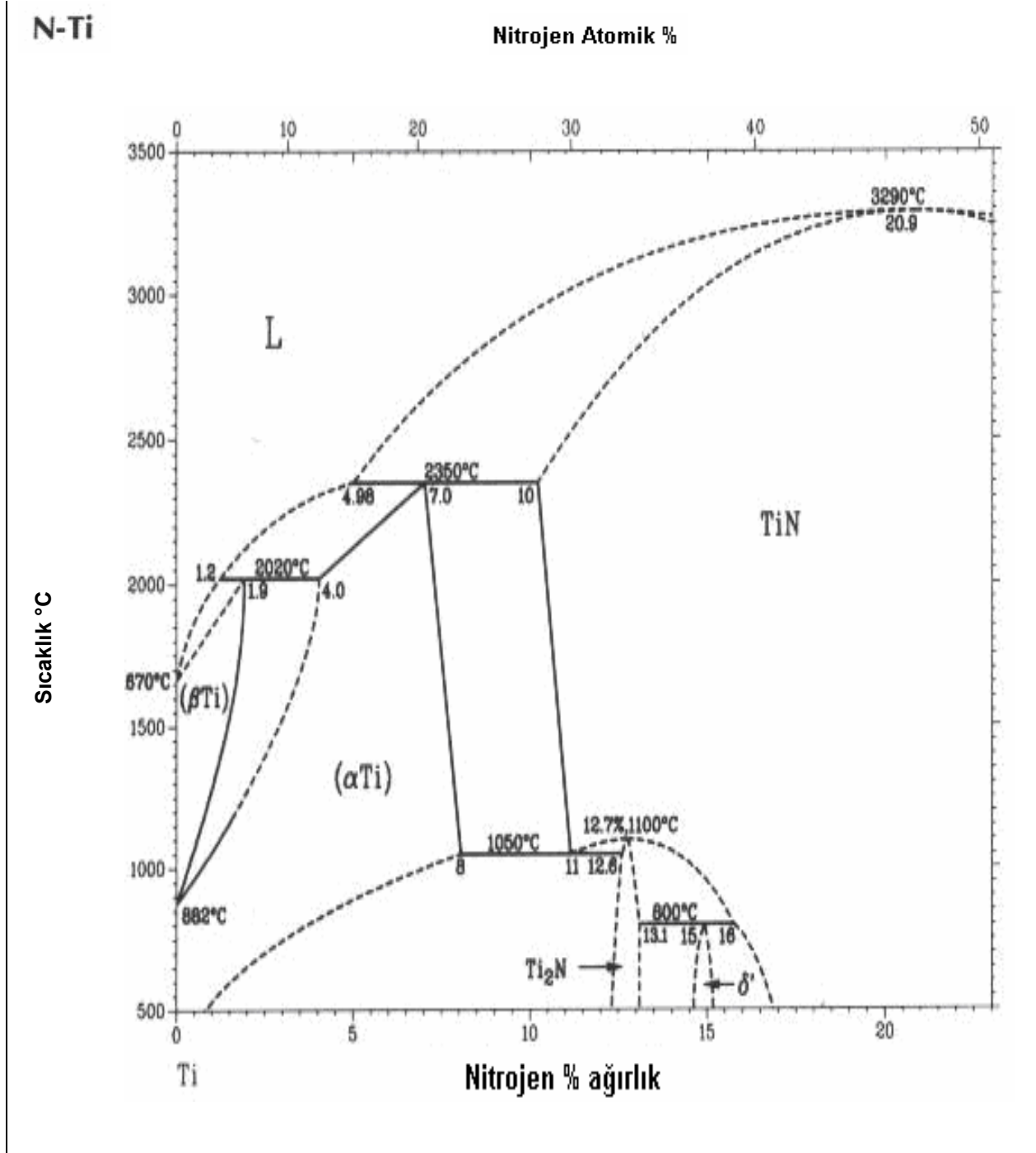
1.4. Titanyumun Akışkan Yatak Fırın Sisteminde Nitrasyonu

Titanyum ve titanyum alaşımları, uçak ve uzay sanayi, savunma sanayi, kimyasal ekipmanlar, spor ekipmanları, biomalzeme gibi birçok hassas sanayi alanlarında sıkça kullanılmaktadır. Titanyumun kullanıldığı alanlarda yüksek aşınmaya maruz kaldığından, düşük yüzey sertliği problem olmaktadır. Titanyum ve titanyum alaşımlarının aşınma direncini arttırmak için yüzey setleştirme işlemi olan nitrasyon prosesi uygulanmaktadır. [Mishra S.C., Nayak B.B., Mohanty B.C., Mills B., 2003]

Geçmiş yüzyıla oranla, sanayide, nitrürleme uygulamalarında oldukça belirgin bir artış vardır. Nitrürleme işlemi bir çeşit yüzey sertleştirme ısıtma işlemidir. Parça yüzeyine nitrojen atomlarının difüze olmasını hedefleyen bir işlemdir. Neticesinde parça üzerinde yüksek sertlik beklenir. Parça yüzeyinde sertlik yüksek olmasına nazaran parça iç sertliğinde artış olmadığı için parçanın darbe direnci, tokluğu yüksek olmasının yanında yüzeydeki sert tabaka aşınma direncini artırır. Dolayısıyla günümüzde nitrasyon gibi yüzey sertleştirme işlemlerinin uygulanmasında artış olmuştur. [Santos E.C. and Morita M. and Shiomi M. and Osakada M. and Takahashi M., 2006]

Şekil.1.4.'deki Titanyum – Nitrojen faz diyagramından görüldüğü üzere titanyumun nitrojenle bağ oluşturması neticesinde 2 tür faz oluşmaktadır. Bu fazlardan biri TiN fazı diğeri Ti₂N fazıdır. Fazların oluşumuna etki eden faktörler sıcaklık ve titanyum, nitrojen yüzde ağırlık oranlarıdır. Titanyum ve nitrojen faz diyagramında gösterilen 4 tane stabil faz mevcuttur. Azotun yüzde ağırlık oranı 0 - 1.9 ve sıcaklık 882 °C – 2020 °C arasında β Ti fazı mevcuttur. Nitrojen yüzde ağırlık oranı 0 – 8 ve 500 °C – 2350 °C olduğu durumda α Ti fazı görülür. Ti₂N fazı nitrojen yüzde ağırlık oranı yaklaşık 13 ve 500 °C – 1100 °C sıcaklıkları arasında olduğu durumlarda elde edilir. TiN fazı, nitrojen yüzde ağırlık oranı 10 – 22,6 ve 500 °C – 3290 °C sıcaklıkları arasında olduğu durumlarda elde edilir.

Titanyumun nitrülenmesi sonucunda yüzeyde oldukça sert bir TiN ve Ti₂N tabakası oluşur. Yüzeyde oluşan sert tabaka birçok sanayi uygulamalarında yer almıştır ve aranmaktadır.



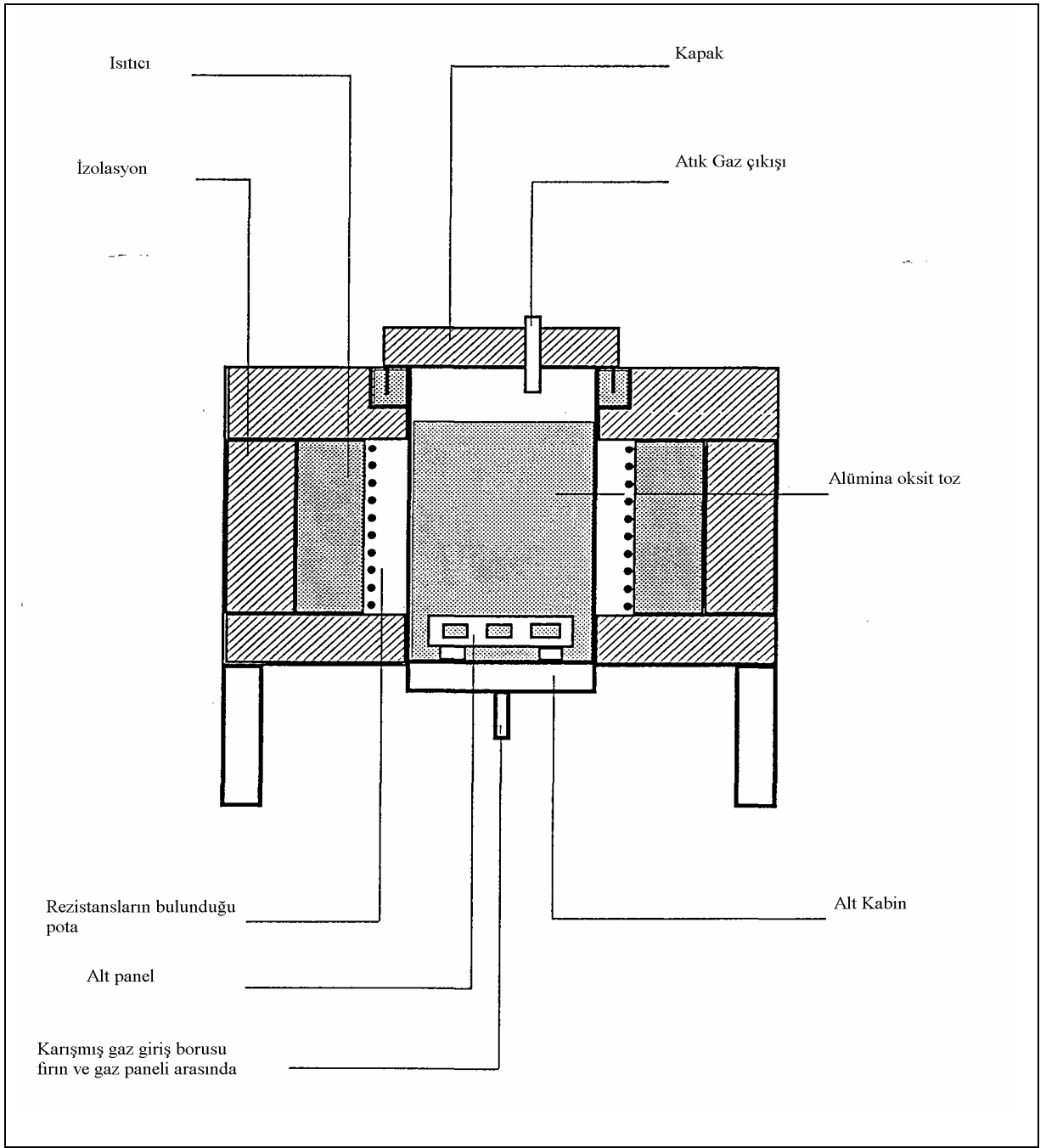
Şekil 1.5. Titanyum – Nitrojen faz diyagramı

Azot ve titanyum arasındaki kuvvetli çekim, TiN ve Ti₂N fazlarını oluşturmada yönlendirici kuvvet sağlar. Böylece Titanyum yüzeyinde ince bir TiN ve Ti₂N tabakası gözlenir. İyi aşınma ve sürtünme özellikleri sağlayan TiN(δ) ve Ti₂N tabakası oluşur. [H. Kobori, S. and Koike, S. and Watanabe and M. Matsuzaki and H. Matsuura and H. Akatsuka, 2004]

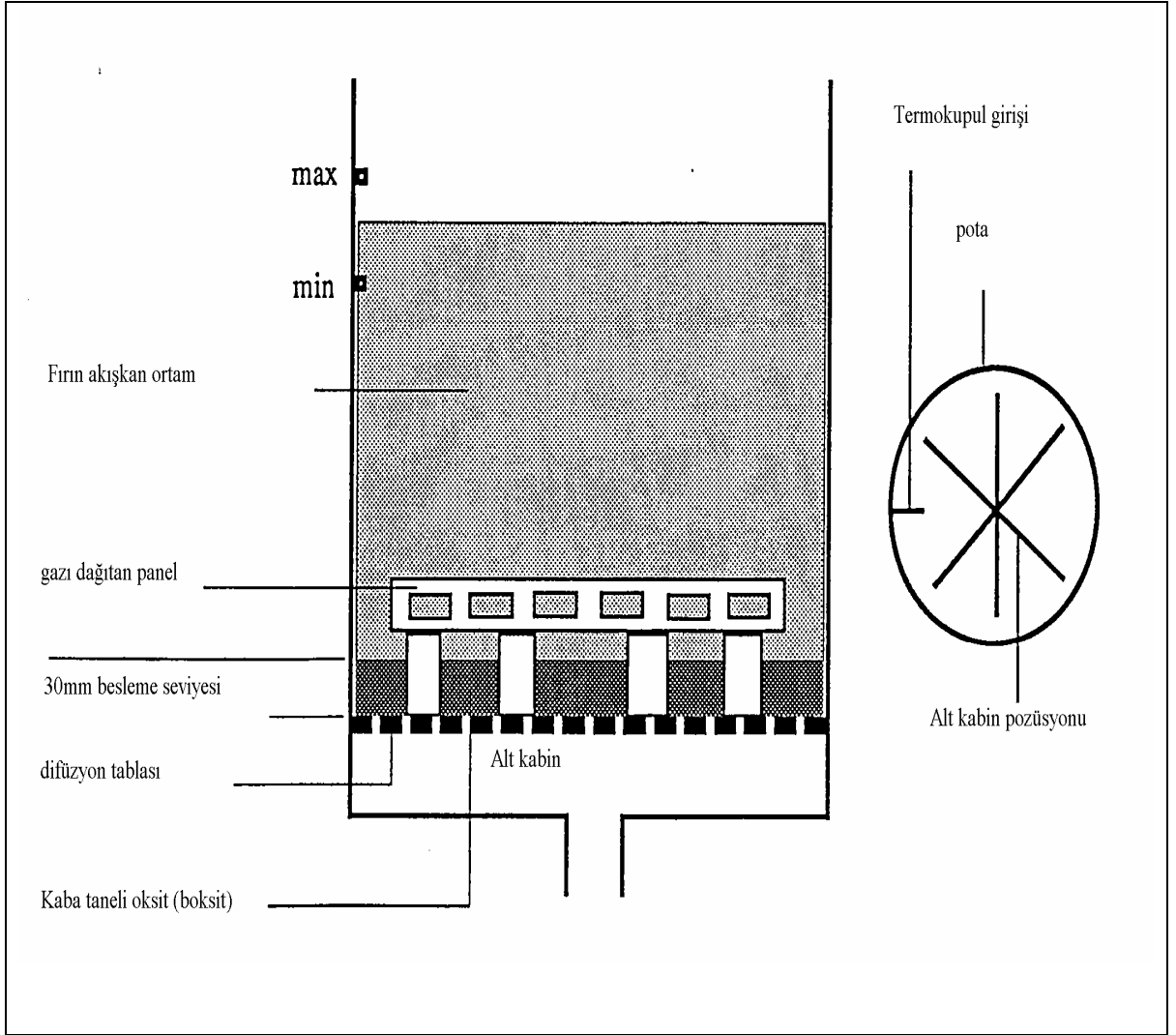
Ortamdaki nitrojen yoğunluna bağlı olarak titanyum yüzeyinde, kararlı yapı olan, $TiN(\delta)$ ve Ti_3N tabakala oluşur. [Santos E.C. and Morita M. and Shiomi M. and Osakada M. and Takahashi M., 2006]

Titanyumun, oksijen, nitrojen, karbon ve hidrojen elementleriyle bağ oluşturma afinitesi çok yüksektir. Böylece bu elementlerle bağ oluşturması sonucu oksitler, nitratlar, hidritler ve karbitler oluştururlar. evre sıcaklığında titanyum yüzeyinde 3-7 nm kalınlığında oksit tabakası oluşur. TiO_2 tabakasının korozyon direnci çok yüksektir ancak bu tabaka aşınma ile yüzeyden kolayca kopabilir. Nitrat ve karbit tabakaları titanyumun sertliğini çok yüksek miktarda arttırmaktadır. Hidrat tabakası genelde mekanik özellikler üzerinde olumsuz etkisi olduğu için tercih edilmez. [N. Bellakhal, 2002]

Akışkan yatak teknolojisinde nitrürleme işlemi gaz nitrürleme tekniğine benzer. Fırın yatak ortamında seramik toz (genellikle Al_2O_3) bulunur. şekil.1.6.'da görülen ve şekil.1.7.'de ayrıntılarıyla belirtilen fırının alt kısmındaki borudan nitrojen ve amonyak gazlarının karışımı fırın alt kabinine dolar, burada bulunan difüzyon tablasından gaz karışımı geçerek fırın ortamına homojen bir şekilde dağıtılır. Böylece ince taneli tozlar kaynama hareketi gösterirler. Yatağa verilen gaz azot gazı ve ortamdaki nitrojen yoğunluğunu arttırmak için belli oranda amonyak (NH_3) gazı verilir. Zehirleyici gaz olan amonyak işlem süresince şekil.1.6.'da görülen kapak kısmındaki atık gaz çıkış kısmında yakılarak fırın ortamından atılır. Böylece evreye zarar vermesi de engellenmiş olur. Kararlı bir faz olan TiN oluşturabilmek için fırın ortamındaki % nitrojen kompozisyonunu 10 – 22 de sabit kalacak şekilde NH_3 gaz giriş debisi ayarlanır. İşlem boyunca gaz girişi ve ortamdaki akışkanlık korunur.



Şekil 1.6. Akışkan yatak fırın sistemi şematik görünüşü



Şekil 1.7. Akışkan yatak fırınının yatak içi ayrıntılı şeması



Şekil 1.8. Akışkan yatak fırın sistemi

1.5. Nitrasyon Kinetiği

Nitrasyon prosesi difüzyona bağlı bir işlemdir. Nitrasyon tabakası kalınlığı sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişim gösterir. [Liu L, F Ernst and Michal G. M., Heuer H. A., 2005]

Titanyumun nitrülenmesi sonucu yüzeyde TiN ve Ti₂N tabakası oluşur. TiN ve Ti₂N tabakalarının büyüme kinetikleri azotun titanyum içinde difüzyonu ile kontrol edilmektedir. TiN ve Ti₂N tabakalarının büyümesi numune yüzeyine dik olarak azot difüzyonunun bir sonucu olarak meydana gelmektedir. Fick kanunları azotun TiN ve Ti₂N fazları içindeki konsantrasyonunu tahmin etmektedir. TiN ve Ti₂N tabakalarının büyümesi parabolik kanuna uymaktadır. K sabiti, difüze olan elemente ve difüzyon katsayısı ile ilişkili bir bağıntıdır. Aşağıdaki eşitlikle TiN tabakasının derinliği bulunuyor. [Liu L, F Ernst and Michal G. M., Heuer H. A., 2005]

$$X^2 = Kt \quad \text{eşitlik [1]}$$

t = proses süresi

K = Büyüme hız sabiti

X = nitrülenmiş tabakanın kalınlığı

“ K ”, X^2 'nin işlem süresine karşılık gelen grafiğin eğrisinden hesaplanmaktadır. [Liu L, F Ernst and Michal G. M., Heuer H. A., 2005]

2. ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışmanın yapılmasının amacı saf titanyum malzemenin akışkan yatak fırın ortamında nitrülenmesi sonucu yüzeyde titanyum nitrürlerden TiN ve Ti_2N sert tabaka elde etmektir.

Günümüzde titanyum metali, gelişmekte olan sanayide geniş kullanım alanı bulmaktadır. Yüksek korozyon direnci, yüksek mukavemeti, fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde, biomalzeme konusunda, savunma sanayinde, uzay sanayisinde kullanılmaktadır. Dolayısıyla titanyum metalinin özelliklerinin geliştirilmesi yönünde birçok çalışma mevcuttur ve halen devam etmektedir. [Thongtem S. and Thongtem T. and McNallan M. J., 1999]

Genellikle titanyum metali yüksek aşınmaya maruz kaldığı durumlarda aşınma direnci yetersiz gelmiştir [Pe'rez P., 2005]. Dolayısıyla yüzey kalitesinin geliştirilmesi yönünde denemeler yapılmıştır [Pe'rez P., 2005]. Titanyum metali oksijen, nitrojen, karbon, ve hidrojen ile kuvvetli bağlar oluşturur. Titanyumun oksijen ile reaksiyonunda yüzeyde çok ince TiO_2 fazından oluşan tabaka meydana gelir. TiO_2 tabakası titanyum metalinin korozyon direncini çok yüksek miktarda artırır. Fakat önemli bir dezavantajı çok kırılgan bir tabaka olmasıdır. TiO_2 tabakası aşınmaya maruz kaldığında yüzeyden kolayca kopar [Pe'rez P., 2005]. Titanyum metalinin hidrojen ile reaksiyonu sonucu yüzeyde hidrat tabakası oluşur. Bu tabaka titanyumun mekanik özelliklerine kötü yönde etki eder. Titanyumun kırılma direncini düşürür, tokluğunu olumsuz yönde etkiler [Tahara H. and Andob Y. and Onoe K. and Yoshikawa T., 2002]. Titanyumun nitrojen ile reaksiyonu sonucu yüzeyde TiN ve Ti_2N fazları oluşur. TiN ve Ti_2N fazları titanyumun aşınma direncini ve yüzey sertliğini büyük ölçüde artırır. Titanyumun mekanik özelliklerini olumlu yönde etkiler. Dolayısıyla titanyumun yüzey kalitesini arttırmak titanyum yüzeyine TiN ve Ti_2N kaplamayla ilgili birçok çalışma mevcuttur [Tahara H. and Andob Y. and Onoe K. and Yoshikawa T., 2002]. Ancak akışkan yatak fırın teknolojisinde titanyumun nitrasyonu konusunda çalışmalar yeterli değildir.

Bu çalışmanın yapılmasıyla hakkında bilgi edinmek istediğimiz başlıca konular aşağıdaki gibidir;

- Akışkan yatak fırın sisteminde farklı sıcaklıklarda saf titanyum üzerinde TiN ve Ti₂N tabakaları oluşur mu?
- Saf Titanyumun akışkan yatak fırın teknolojisinde nitrülenmesi sonucu yüzeyde oluşan TiN tabakasının difüzyon kinetiği?

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Deneylerde Kullanılan Numuneler

Deneylerde yüksek saflıkta titanyumdan hazırlanan 5x5x5 mm ölçülerinde numuneler kullanılmıştır. Kullanılan saf numunenin saflığı glowdischarge analizi ile kontrol edildi. Analiz sonucu içerisinde eser miktarda metal dışı mineraller bulunan saflığı yüksek titanyum malzeme olduğu görüldü.

3.2. Nitrasyon İşlemi

Nitrasyon işlemi Akışkan Yatak Fırın sisteminde gerçekleştirilmiştir. Fırın ortamında 250 mikron kalınlıkta alümina toz (Al_2O_3) olup, fırın, pota etrafında bulunan rezistanslarla elektrikli sistemle ısıtılmaktadır. Fırın ortamına akışkanlığı sağlayacak debide kuru hava, azot ve amonyak gazları verilmektedir. Çalışmada kullanılan akışkan yatağın ölçüleri 500 mm çapında ve 1000 mm dir.

Saf Titanyum numuneler kesici disk ile sulu ortamda 5mm x 5mm x5mm ebatlarında kesilmişlerdir. 4/5 i 250 mikron boyutlarındaki alümina tanecikleriyle dolu olan fırın içerisine saf titanyum numuneler, pota yardımıyla daldırılmıştır. Her bir nitrürleme işlemi için yeni toz karışımları, fırın ayarları tekrarlanmıştır. Numune işlem sıcaklığına kadar kademeli olarak çıkarılmış ve bu sıcaklıkla belirtilen sürelerde tutulmuştur. Nitrasyon işlemi sonrası fırından çıkartılan numuneler akışkan yatak soğutma fırınına alınıp sıcaklıkları 40 °C' ye düşüne kadar bekletilmiştir.

Nitrürleme işlemi 550 °C de 12 saat, 650 °C de 12 saat, 750 °C de 12 saat ve 850 °C de 2, 6, 12 saat sürelerle yapılmıştır.

Nitrürleme işlem 4 kademedен oluşmaktadır.

Ön ısıtma: Parçalar nitrürleme sıcaklığına kadar ısıtılır. Bu işlem süresince fırın ortamına kurutulmuş hava verilerek akışkanlık sağlanır. Bu çalışmada fırın ortamına 22 m³/h kurutulmuş hava verilmiştir. Ön ısıtmanın amacı nitrürlenecek parçaların termal şoka uğramalarını engellemektir. Ayrıca nitrürleme sıcaklığına

gelindiğinde parçanın tüm boyutunun, içi ve dışı tamamının nitrürleme sıcaklığına ısıtılmasını sağlamaktır.

Nitrürleme: Bu kademe nitrürleme sıcaklığına gelinir gelinmez başlar. Fırın sıcaklığı nitrürleme sıcaklığında sabit tutulur. Fırın ortamına kurutulmuş hava verilmez, azot ve nitrojen oranını arttırmak için amonyak NH_3 girişi başlatılır. Bu çalışmada fırın ortamına $14 \text{ m}^3/\text{h}$ nitrojen gazı ve $8 \text{ m}^3/\text{h}$ amonyak gazı karıştırılarak girişi sağlandı. Bu kademe nitrasyon işlem süresini belirler. Nitrürleme kademesinde fırın banyo ortamı nitrojence zenginleştirilmiştir. Parça yüzeylerine yoğun şekilde nitrojen difüzyonu başlar. Nitrürleme işlemi sonucu parça yüzeyinde oluşan geçiş bölgesi bu kademedede oluşur.

Difüzyon: Bu kademedede nitrürleme sonrası nitrojenin difüzyon ilerlemesinin devam etmesi için beklenir. Bu esnada fırın ortamında sadece nitrojen gazı verilir. Bu çalışmada fırın ortamına $22 \text{ m}^3/\text{h}$ azot gazı verilmiştir. Difüzyon kademesinde 1 saat tutulmuştur. Nitrasyon işleminin difüzyon kısmında parça yüzeyine nitrojen difüzyonuna yoğun şekilde devam edilir. Bu kademedede parça yüzeyindeki çok yüksek sertlikteki ince kaplama tabakasının oluşumu sağlanır.

Soğutma: Parçalar oda sıcaklığına gelene kadar soğutmaya alınır. Bu esnada fırın ortamına nitrojen gazı verilir. Bunun amacı ısınan parçanın oksitlenmesini önlemek için koruyucu atmosfer oluşturmaktır. Bu çalışmada nitrürlenmiş numunelerin sıcaklığı 40°C ye düşene kadar soğutma fırınında bekletilmiştir. İşlem süresince fırın ortamına $22 \text{ m}^3/\text{h}$ nitrojen gazı verilmiştir. Soğutma kademesinde parçalar nitrojenle korunan soğutma fırının alınmasının amacı nitrürleme sıcaklığında fırın ortamında azot gazı ile korunmadığı takdirde difüze olan azotun çözünmesini engellemektir. Yani parça yüzeylerinin denitrasyona uğramasından korumaktır.

3.3. X- Işınları Difraksiyon Analizi

Numunelerin yüzeyinde oluşan TiN ve Ti_2N fazlarının tespiti için Rigaku X-ray difraktometresi kullanılmıştır. Analizde $1.504 \text{ \AA}$ dalga boyunda 2θ sı $20^\circ - 90^\circ$ arasında olan $\text{Cu K}\alpha$ ışın demetleri kullanılmış ve hangi fazların oluştuğu bulunmuştur.

3.4. Metalografik İncelemeler

Nitrasyon işleminden sonra numuneler bakalite alınıp 180, 360, 400, 600, 800, 1000, 1200 nolu zımparalama kademelerinden geçirilmiştir. Parlatma işlemi ise 6 μm 'lik ve 3 μm 'lik elmas pasta ile gerçekleştirilmiştir.

Tabaka kalınlığı ölçümleri Instron mikrosertlik cihazıyla ölçülmüştür. Tabakanın 10 ayrı noktasından tabaka kalınlığı değerleri alınmıştır.

3.5. Sertlik Ölçümleri

Saf Titanyum nitrülenmesi sonucu titanyumun yüzeyinde oluşan TiN ve Ti₂N fazlarının ve malzemenin mikrosertliği Instron mikrosertlik cihazı ile ölçülmüştür. Nitrüleme işleminden sonra numunelerin mikrosertlikleri malzemenin yüzeyinden içerilere doğru farklı mesafelerde 10 grf yük altında ölçülmüştür. Her numunede tabakanın sertlik değeri en az beş ayrı noktadan alınan sertlik değerinin ortalamasıdır

3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemesi

TiN ve Ti₂N fazlarından oluşan tabaka yapısının morfolojisinin incelenmesinde, Philips marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Farklı nitrüleme sıcaklığı ve süresi için nitrasyon işlemine maruz kalan numunelerin elektron mikroskobu (SEM) resmi çekilmiştir.

3.7. EDX İncelemesi

Farklı nitrüleme sıcaklığı ve süresi için nitrasyon işlemine maruz kalan numunelerin elektron mikroskobu (SEM) resmi çekilmiştir TiN ve Ti₂N tabakasında bulunan azot ve Ti kompozisyon miktarlarını belirlenmesinde, Philips marka taramalı elektron mikroskobuna (SEM) bağlı EDX analizi kullanılmıştır.

4. SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

4.1. X- Işınları Difraksiyon Analizi

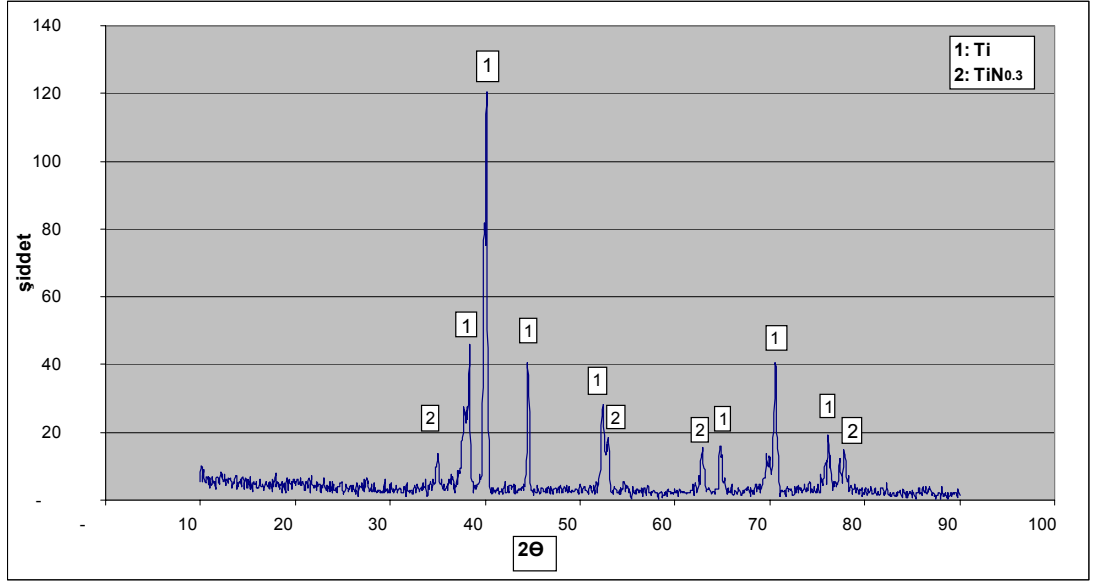
Titanyum numunelere 550 °C de 12 saat, 650 °C de 12 saat, 750 °C de 12 saat ve 850 °C sıcaklıklarda 2, 6 ve 12 saat sürelerle nitrürleme işlemi uygulanmıştır. Saf Titanyum numunelerin nitrürlenmesi sonucu yüzeylerinde oluşan TiN ve Ti₂N fazlarının tayini için x-ışınları difraksiyon analizi kullanılmıştır. Analizler yapılırken, Rigaku X-ray difraktometresi kullanılmıştır.

Akışkan yatak fırında 550 °C de 12 saat nitrürleme uygulanan numunenin x-ışınları difraksiyon paternleri incelemesinde numune yapısında TiN_{0.3} fazı olduğunu gösterir veriler çıkmıştır. Nitrojenin kompozisyondaki yüzde ağırlık oranı çok düşük olduğundan tam olarak titanyum nitrür (TiN) oluşumu gerçekleşmemiş, TiN_{0.3} fazı oluşmuştur.

Akışkan yatak fırın teknolojisinde 650 °C de 12 saat nitrasyon işlemi sonucunda titanyum numunelerin yüzeyinde TiN fazından oluşan tabaka gözlenildi.

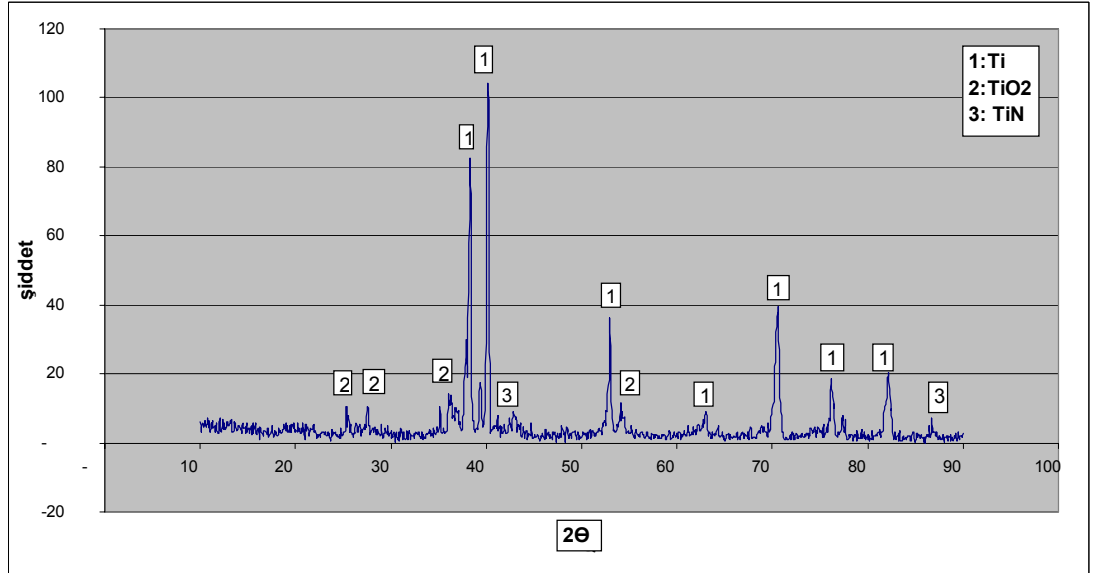
750 °C ve 850 °C lerde uygulanan nitrasyon işlemi sonucu yüksek sertlikteki TiN ve Ti₂N fazlarından oluşan tabaka gözlenildi.

Şekil.4.1.'deki 550 °C de Nitrürlenmiş Saf Titanyumun x-ışınları difraksiyon paternlerini gösteriyorlar. X-ışını çalışmaları 550 °C sıcaklıkta 12 saat nitrürlenmesi sonucu çok düşük miktarda TiN tabakasının oluştuğu gözlenmekte. x-ışınları difraksiyon paternlerindeki 1 numaralı pik titanyum pikidir, 2 numaralı pik TiN_{0.3} tür.



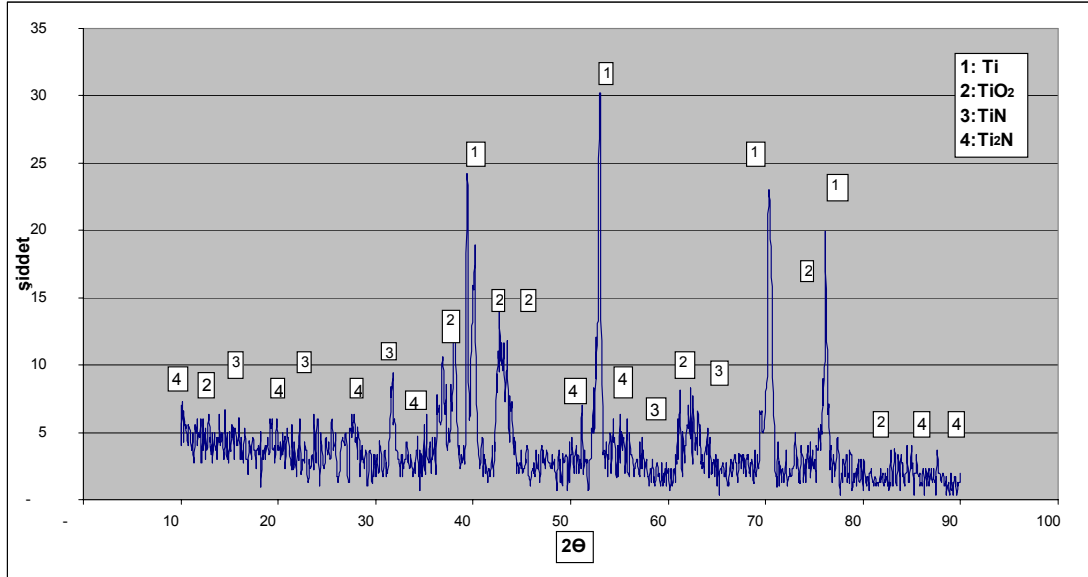
Şekil 4.1. 550 °C de 12 saat nitrülen saf titanyum numunenin x-ışınları difraksiyon paterni

Şekil.4.2.'de 'de 650 °C de Nitrülenmiş Saf Titanyumun x-ışınları difraksiyon paternlerini gösteriyorlar. X-ışını çalışmaları 650 °C de sıcaklıkta 12 saat nitrülenmesi sonucu TiN fazının ve az miktarda TiO₂ fazının oluştuğunu göstermekte.



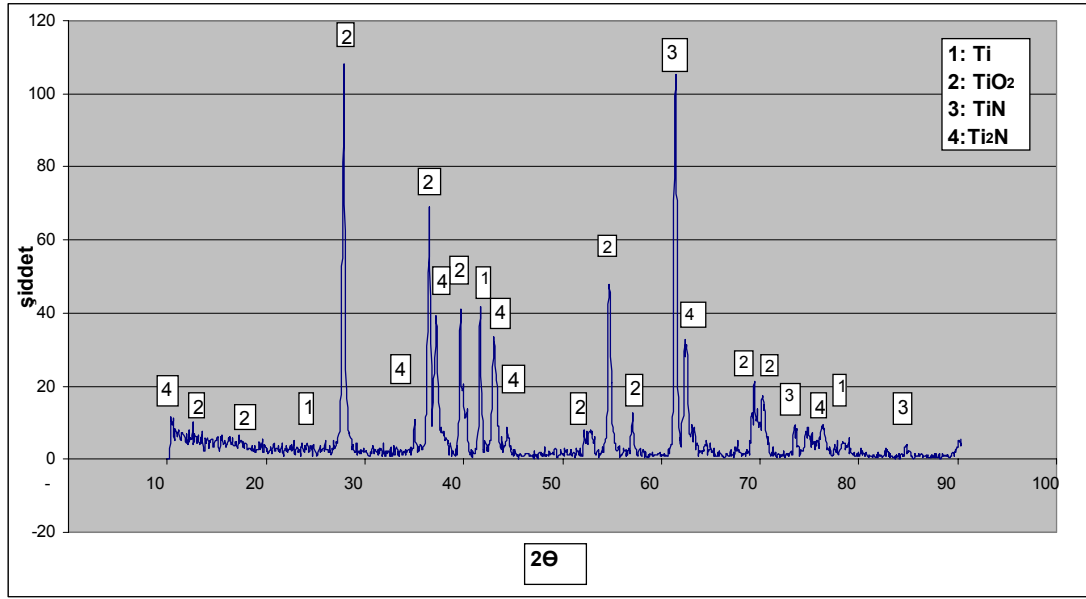
Şekil 4.2. 650 °C de 12 saat nitrülen saf titanyum numunenin x-ışınları difraksiyon paterni

Şekil.4.3.'de 750 °C de Nitrülenmiş Saf Titanyumun x-ışınları difraksiyon paternlerini gösteriyorlar. X-ışını çalışmaları 750 °C de sıcaklıkta 12 saat nitrülenmesi sonucu Ti_2N fazının, TiN fazının ve az miktarda da TiO_2 fazının olduğu görülmekte.



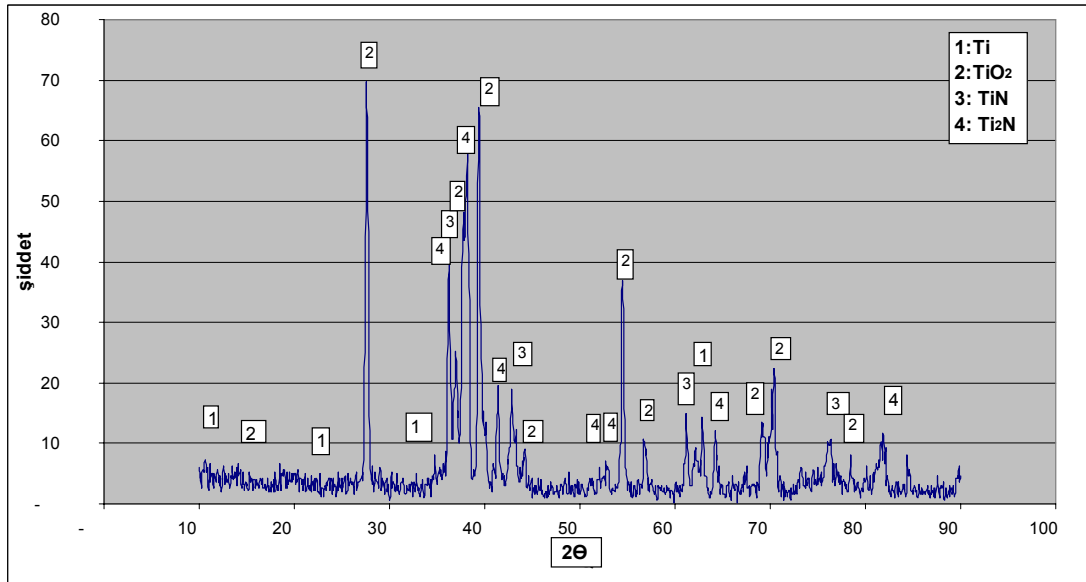
Şekil 4.3. 750 °C de 12 saat nitrülen saf titanyum numunenin x-ışınları difraksiyon paterni

Şekil.4.4.'de 'de 850 °C de Nitrülenmiş Saf Titanyumun x-ışınları difraksiyon paternlerini gösteriyorlar. X-ışını çalışmaları 850 °C de sıcaklıkta 12 saat nitrülenmesi sonucu Ti_2N fazı, TiN fazı ve TiO_2 fazlarının olduğunu göstermektedir.



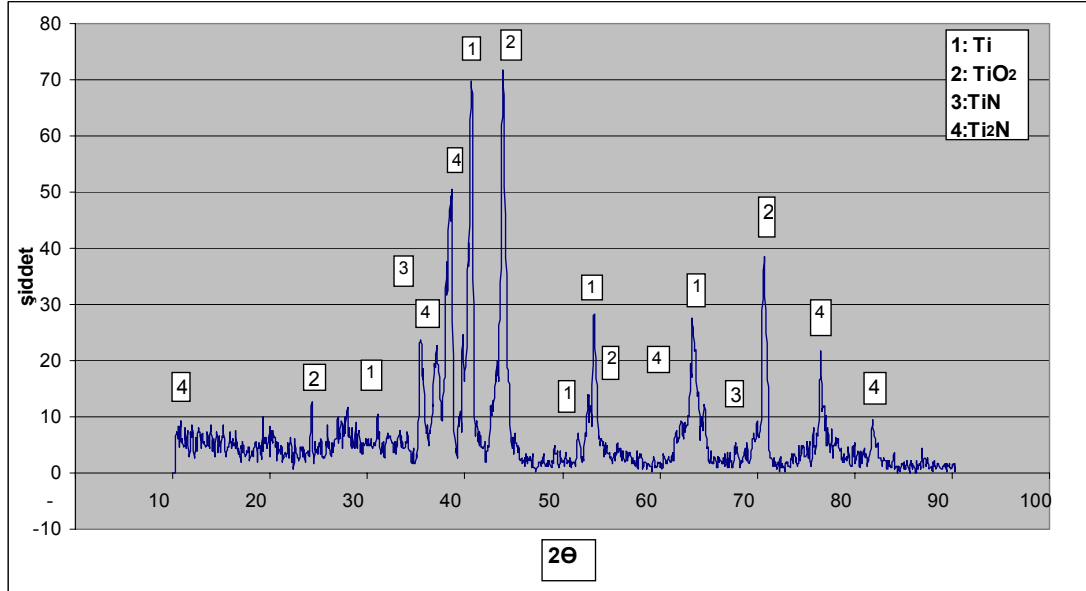
Şekil 4.4. 850 °C de 12 saat nitrülen saf titanyum numunenin x-ışınları difraksiyon paterni

Şekil.4.5.'de 'de 850 °C de 6 saat nitrülenmiş Saf Titanyumun x-ışınları difraksiyon paternlerini gösteriyorlar. X-ışını çalışmaları 850 °C de sıcaklıkta 6 saat nitrülenme sonucu Ti_2N ve TiN tabakalarının oluşumunu göstermekte



Şekil 4.5. 850 °C de 6 saat nitrülen saf titanyum numunenin x-ışınları difraksiyon paterni

Şekil.4.6.'de 'de 850 °C de 2 saat Nitrülenmiş Saf Titanyumun x-ışınları difraksiyon paternlerini gösteriyorlar. X-ışını çalışmaları 850 °C de sıcaklıkta 2 saat nitrülenme sonucu Ti_2N ve TiN tabakalarının oluşumunu göstermekte



Şekil.4.6. 850 °C de 2 saat nitrülenen saf titanyum numunenin x-ışınları difraksiyon paterni

4.2. Sertlik Ölçümleri

Akışkan yatak fırın ortamında nitrülenen numunelerin kesit yüzeyinden itibaren belirli bir derinliğe kadar, 10 gr yük altında sertlik ölçümleri yapılarak TiN ve Ti_2N tabakası, geçiş zonu ve matris bölgelerinin sertlikleri tespit edilmiştir. Numune kesit yüzeyinden matrise doğru yapılan sıra sertlik ölçümleri gerçekleştirildi.

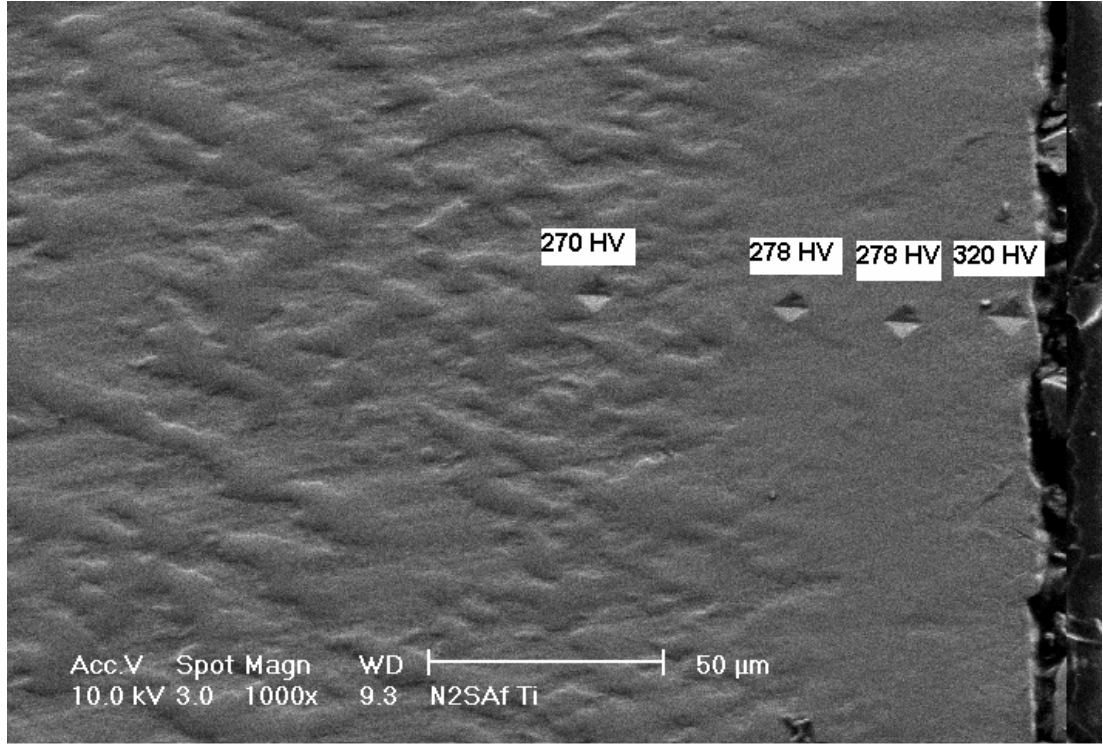
Aşağıdaki resimler Akışkan yatak fırın teknolojisinde nitrülenmiş numunelerde yüzeyden içerilerine doğru sertlik deneyinin SEM görüntülerini göstermektedir. Ölçülen sertlik değerlerine bakıldığında seramik karaktere sahip olan TiN ve Ti_2N fazlarından oluşan kaplama tabakasında en yüksek değere ulaştığı, daha sonra geçiş zonunda bir düşüşe geçtiği ve matris bölgesinde en düşük değere ulaştığını görüyoruz. Nitrür tabakasındaki yüksek sertlik tabakayı oluşturan yüksek sertliğe sahip TiN ve Ti_2N fazlarından kaynaklanmaktadır. Matris bölgesi ise azotun difüze olmadığı saf titanyum numunenin kendi öz sertliğindedir.

Nitrasyon işlemi sonrasında parçaların SEM görüntülerinde 3 farklı faz renk kontrast farklılığından algılanabilmektedir.

1. kademe sertlik ölçümlerinde en yüksek sertliği gösteren kaplama tabakasıdır. Difüze olan nitrojen atomları burada titanyum atomları tarafından tutularak TiN , Ti_2N gibi intermetalik bileşikler oluştururlar. Bu yüzden kaplama tabakasının sertliği çok yüksektir

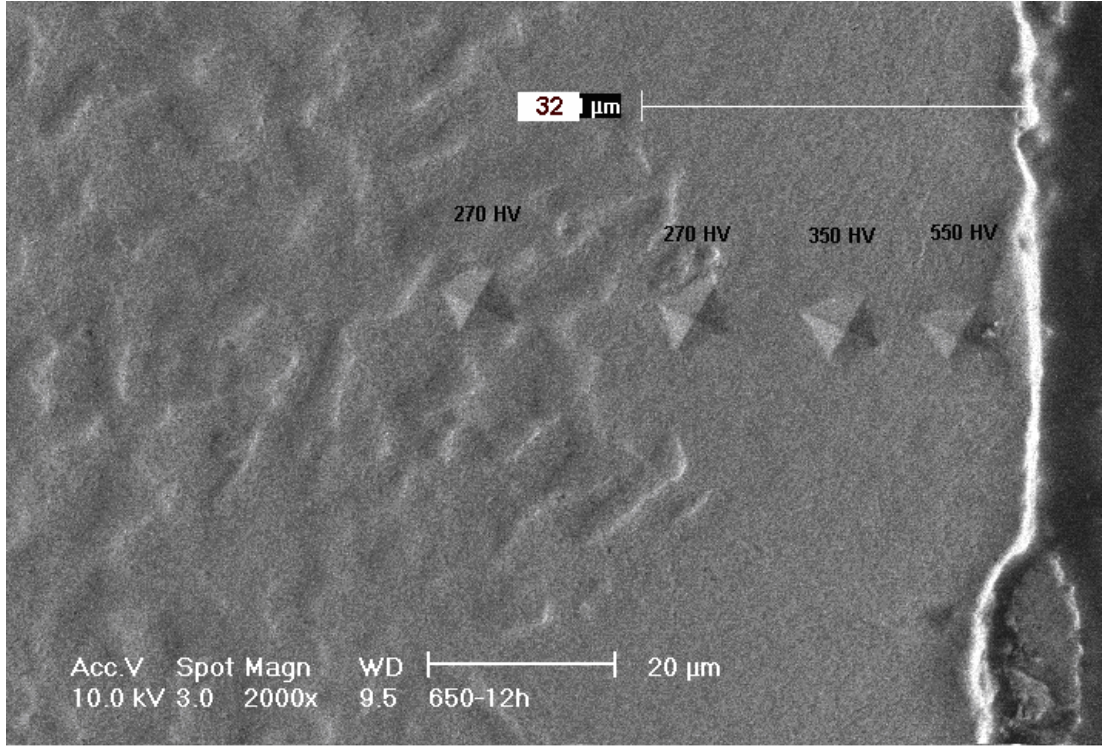
2. kademe geçiş bölgesi olarak adlandırılır. Kaplama tabakasıyla matris arasında kalan bölgedir. Burada sertlik değerleri matris sertliğinden daha yüksektir. Ancak kaplama sertliğinden daha düşüktür. Ayrıca geçiş zonunda ölçülen sertlik değerleri matrise doğru ilerledikçe düşüş gösterirler. Bunun nedeni nitrasyon işleminde difüze olan azot (N_2) atomu parça yüzeyinden iç matrise doğru ilerler, dolayısıyla en fazla difüze olan azot (N_2) miktarı yüzeyde görülür. Geçiş bölgesinin sertliğinin nedeni titanyum (Ti) atomları ile azot (N_2) atomları katı eriyik oluşturur ve dolayısıyla sertlikte bir artış olduğu söylenebilir. En yüksek kompozisyon oranları kaplama tabakasının bulunduğu yüzey kısımda elde edilir.

3. kademe nitrojen atomlarının difüze olamadığı sadece ana metal matrisin gözlendiği kısımdır. Burada yapılan sertlik ölçümlerinde ana metalin kendi öz sertliği görülür.



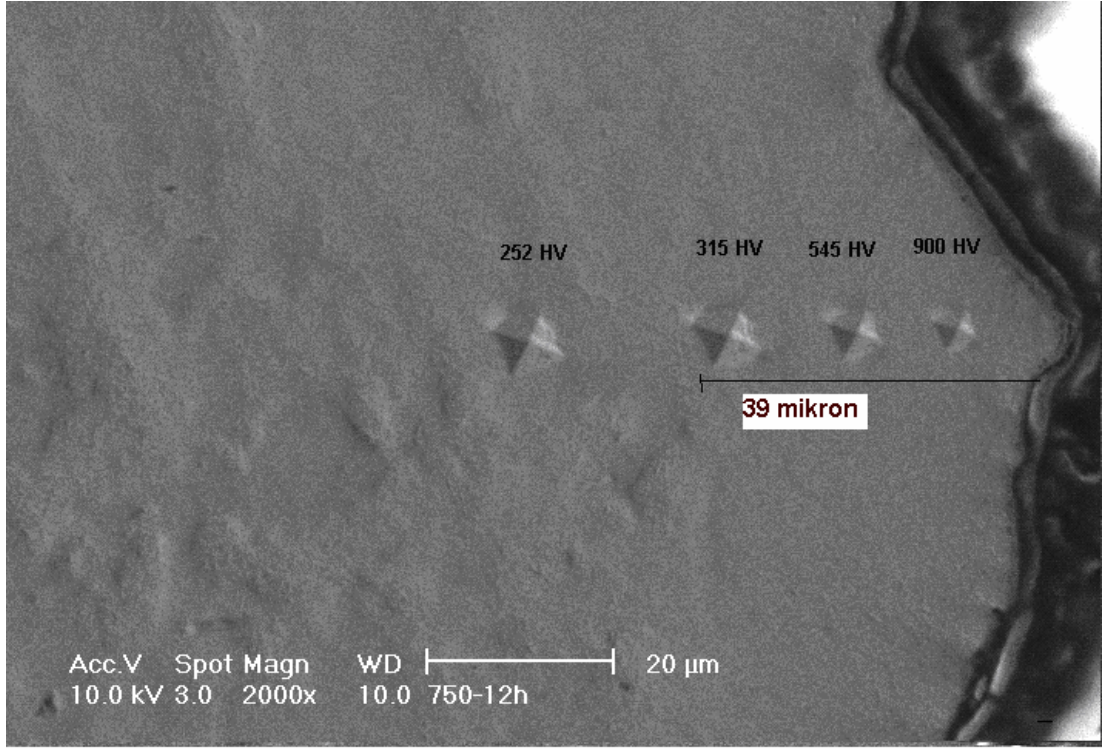
Şekil 4.7. 550 °C de akışkan yatak fırında 12 saat nitrürlenmiş saf titanyumun SEM görüntüsü

Şekil.4.7.'de 550 derece 12 saat boyunca nitrürlenmiş saf titanyum numunenin taramalı elektron mikroskopuyla çekilmiş görüntüsüdür. Kesit alanından alınan sertlik değerleri 10 grf yük altında elmas uç ile ölçülmüştür. Bu numunenin XRD sonuçlarında yüzeyde çok düşük miktarda TiN fazının olduğu görülmekte ayrıca SEM görüntüsünde yüzeyde görülen renk kontrast farklılığında yüzeyde titanyum nitrürlerden oluşan bir tabaka olduğunu göstermekte. ancak sertlik ölçümlerinde elde edilen değerler tam olarak TiN veya Ti_2N fazı sertliğine eşdeğer değildir. Bu durum numune yüzeyine çok az miktarda nitrojen atomunun difüze olduğunu ancak oluşan titanyum nitrür fazlarının kompozisyon oranlarının çok düşük olduğunu ve de tam olarak titanyum nitrürlerin oluşmadığını (TiN , Ti_2N) göstermektedir.



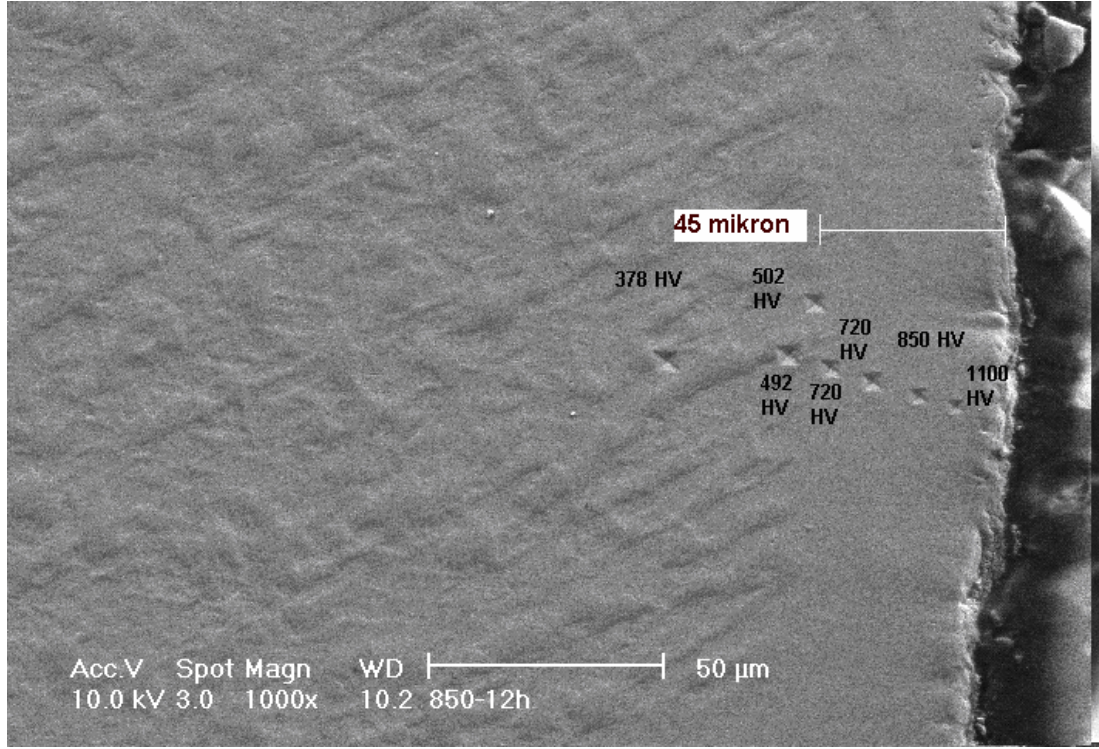
Şekil 4.8. 650 °C de akışkan yatak fırında 12 saat nitrürlenmiş saf titanyumun SEM görüntüsü.

Şekil.4.8.'de 650 °C de 12 saat boyunca akışkan yatak fırında nitrasyon işlemine tabi tutulmuş saf titanyumun kesit alanından SEM görüntüsüdür. Resimde difüzyon tabakası rahatça ayırt edilebilmektedir. Numune üzerinde, yüzeyden iç çekirdek kısmına doğru alınan sertlik ölçümlerinde iz çapındaki büyüme de görülmektedir. Numune üzerinde 32 μm difüzyon tabakası ölçülmüştür. Sertlik ölçüm değerlerinde çıkan sonuç; yüzeyde 550 HV, difüzyon tabakasının orta kısmında 350 HV, difüzyon tabakasının bittiği kısmında 270 HV, difüzyonun olmadığı iç çekirdek kısmında ise 270 HV dir. Bu sonuçlar aynı numunenin x-ışınları difraksiyon analizi sonucuyla karşılaştırıldığında 650 °C de 12 saat nitrasyon işlemi sonucunda saf titanyum numune yüzeyinden iç çekirdek yönünde alınan sertlik değerlerindeki farklılığın difüze olan nitrojen atomları yüzeyde yüksek sertlik veren TiN fazından kaynaklandığını göstermektedir.



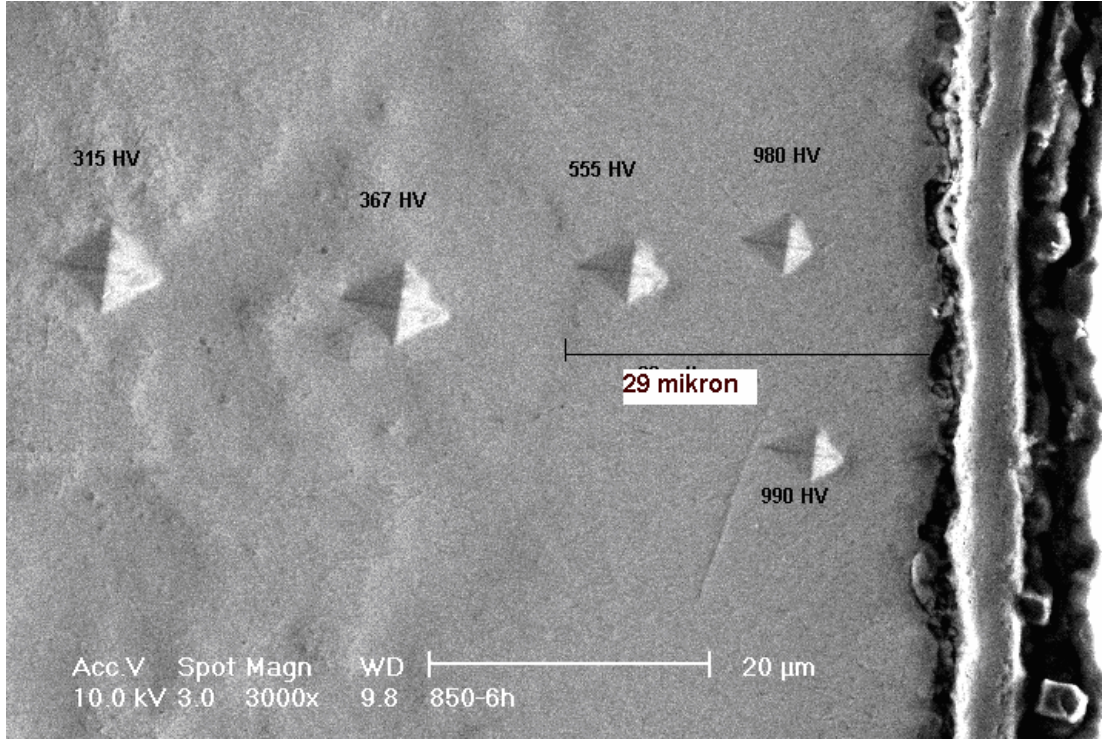
Şekil 4.9. 750 °C de akışkan yatak fırında 12 saat nitrürlenmiş saf titanyumun SEM görüntüsü

Şekil.4.9.' de 750 °C de 12 saat boyunca akışkan yatak fırında nitrasyon işlemine tabi tutulmuş saf titanyumun kesit alanından SEM görüntüsüdür. Numune üzerinde, yüzeyden iç çekirdek kısmına doğru alınan sertlik ölçümlerinde iz çapındaki büyüme de görülmektedir. Numune üzerinde 39 µm difüzyon tabakası ölçülmüştür. Sertlik ölçüm değerlerinde çıkan sonuç; yüzeyde 900 HV, difüzyon tabakasının orta kısmında 545 HV, difüzyon tabakasının bittiği kısmında 315 HV, difüzyonun olmadığı iç çekirdek kısmında ise 252 HV dir. Bu sonuçlar aynı numunenin x-ışınları difraksiyon analizi sonucuyla karşılaştırıldığında 750 °C de 12 saat nitrasyon işlemi sonucunda saf titanyum numune yüzeyinden iç çekirdek yönünde alınan sertlik değerlerindeki farklılığın difüze olan nitrojen atomları yüzeyde yüksek sertlik veren TiN ve Ti₂N fazlarından kaynaklandığını göstermektedir.



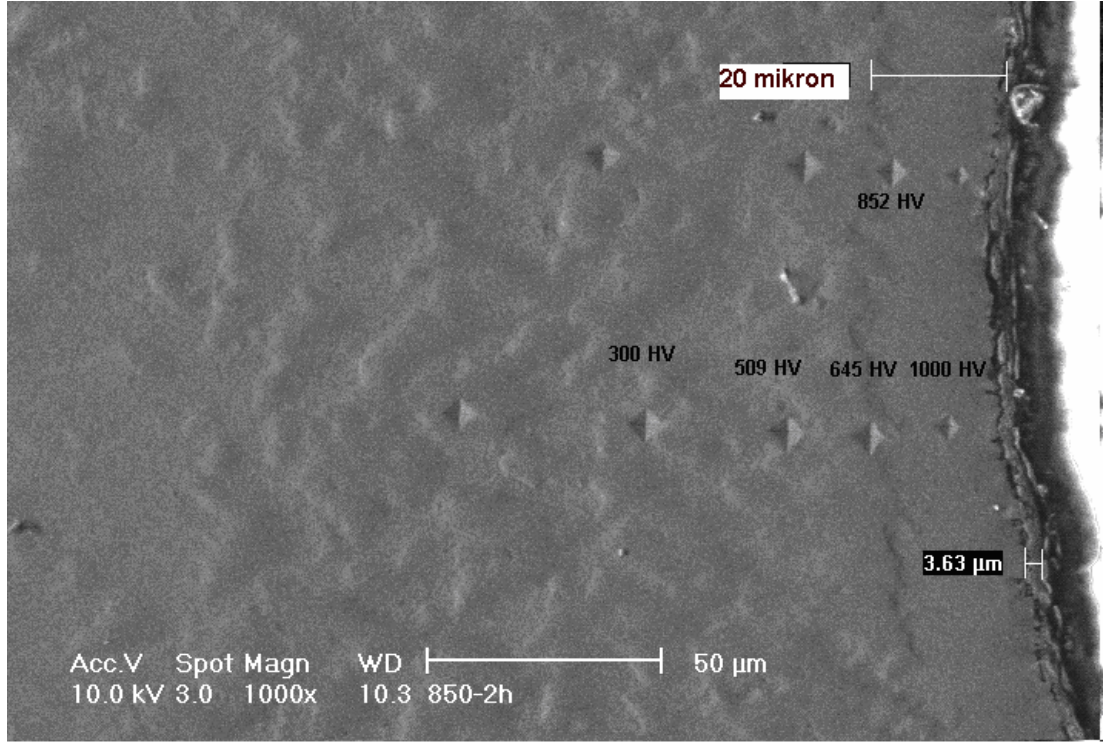
Şekil 4.10. 850 °C de akışkan yatak fırında 12 saat nitrürlenmiş saf titanyumun SEM görüntüsü

Şekil.4.10.'da 850 °C de 12 saat boyunca akışkan yatak fırında nitrasyon işlemine tabi tutulmuş saf titanyumun kesit alanından SEM görüntüsüdür. Numune üzerinde, yüzeyden iç çekirdek kısmına doğru alınan sertlik ölçümlerinde iz çapındaki büyüme de görülmektedir. Numune üzerinde 45 µm difüzyon tabakası ölçülmüştür. Sertlik ölçüm değerlerinde çıkan sonuç; yüzeyde 1100 HV, difüzyon tabakasının orta kısmında 850 HV ve 720 HV, difüzyon tabakasının bittiği kısmında 492 HV, difüzyonun olmadığı iç çekirdek kısmında ise 378 HV dir. Bu sonuçlar aynı numunenin x-ışınları difraksiyon analizi sonucuyla karşılaştırıldığında 850 °C de 12 saat nitrasyon işlemi sonucunda saf titanyum numune yüzeyinden iç çekirdek yönünde alınan sertlik değerlerindeki farklılığın difüze olan nitrojen atomları yüzeyde yüksek sertlik veren TiN ve Ti₂N fazlarından kaynaklandığını göstermektedir.



Şekil 4.11. 850 °C de akışkan yatak fırında 6 saat nitrürlenmiş saf titanyumun SEM görüntüsü

Şekil.4.11.'de 850 °C de 6 saat boyunca akışkan yatak fırında nitrasyon işlemine tabi tutulmuş saf titanyumun kesit alanından SEM görüntüsüdür. Resimde difüzyon tabakası rahatça ayırt edilebilmektedir. Numune üzerinde, yüzeyden iç çekirdek kısmına doğru alınan sertlik ölçümlerinde iz çapındaki büyüme de görülmektedir. Numune üzerinde 29 μm difüzyon tabakası ölçülmüştür. Sertlik ölçüm değerlerinde çıkan sonuç; yüzeyde 990 HV, difüzyon tabakasının orta kısmında 555 HV, difüzyon tabakasının bittiği kısmında 367 HV, difüzyonun olmadığı çekirdek kısmında ise 315 HV dir. Bu sonuçlar aynı numunenin x-ışınları difraksiyon analizi sonucuyla karşılaştırıldığında 850 °C de 6 saat nitrasyon işlemi sonucunda saf titanyum numune yüzeyinden iç çekirdek yönünde alınan sertlik değerlerindeki farklılığın difüze olan nitrojen atomları yüzeyde yüksek sertlik veren TiN ve Ti_2N fazlarından kaynaklandığını göstermektedir.



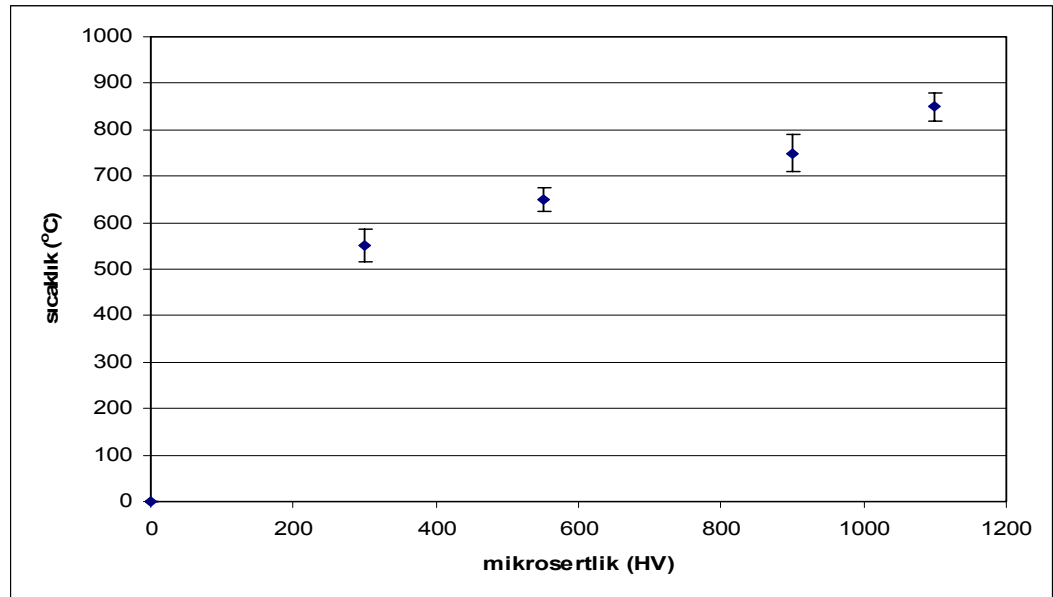
Şekil 4.12. 850 °C de akışkan yatak fırında 2 saat nitrürlenmiş saf titanyumun SEM görüntüsü

Şekil.4.12.'de 850 °C de 2 saat boyunca akışkan yatak fırında nitrasyon işlemine tabi tutulmuş saf titanyumun kesit alanından SEM görüntüsüdür. Resimde difüzyon tabakası rahatça ayırt edilebilmektedir. Numune üzerinde, yüzeyden iç çekirdek kısmına doğru alınan sertlik ölçümlerinde iz çapındaki büyüme de görülmektedir. Numune üzerinde 20 µm difüzyon tabakası ölçülmüştür. Sertlik ölçüm değerlerinde çıkan sonuç; yüzeyde 1000 HV, difüzyon tabakasının orta kısmında 645 HV, difüzyon tabakasının bittiği kısmında 509 HV, difüzyonun olmadığı iç çekirdek kısmında ise 300 HV dir. Bu sonuçlar aynı numunenin x-ışınları difraksiyon analizi sonucuyla karşılaştırıldığında 850 °C de 2 saat nitrasyon işlemi sonucunda saf titanyum numune yüzeyinden iç çekirdek yönünde alınan sertlik değerlerindeki farklılığın difüze olan nitrojen atomları yüzeyde yüksek sertlik veren TiN ve Ti₂N fazlarından kaynaklandığını göstermektedir

Nitrasyon işleminin sonucu olarak saf titanyum numune yüzeyinde TiN ve Ti₂N fazlarından oluşan tabakanın kalınlığı ve sıcaklığa bağlı olarak artmakta olduğu gözlemlenildi.

Tablo.4.1. akışkan yatak fırın teknolojisinde nitrülenmiş saf titanyum numuneler üzerinde oluşan TiN ve Ti₂N fazlarından oluşan tabakanın nitrüleme sıcaklığına bağlı olarak tabaka sertlikleri

Sıcaklık (°C)	Zaman (12 saat)
550	300 HV
650	550 HV
750	900 HV
850	1100 HV



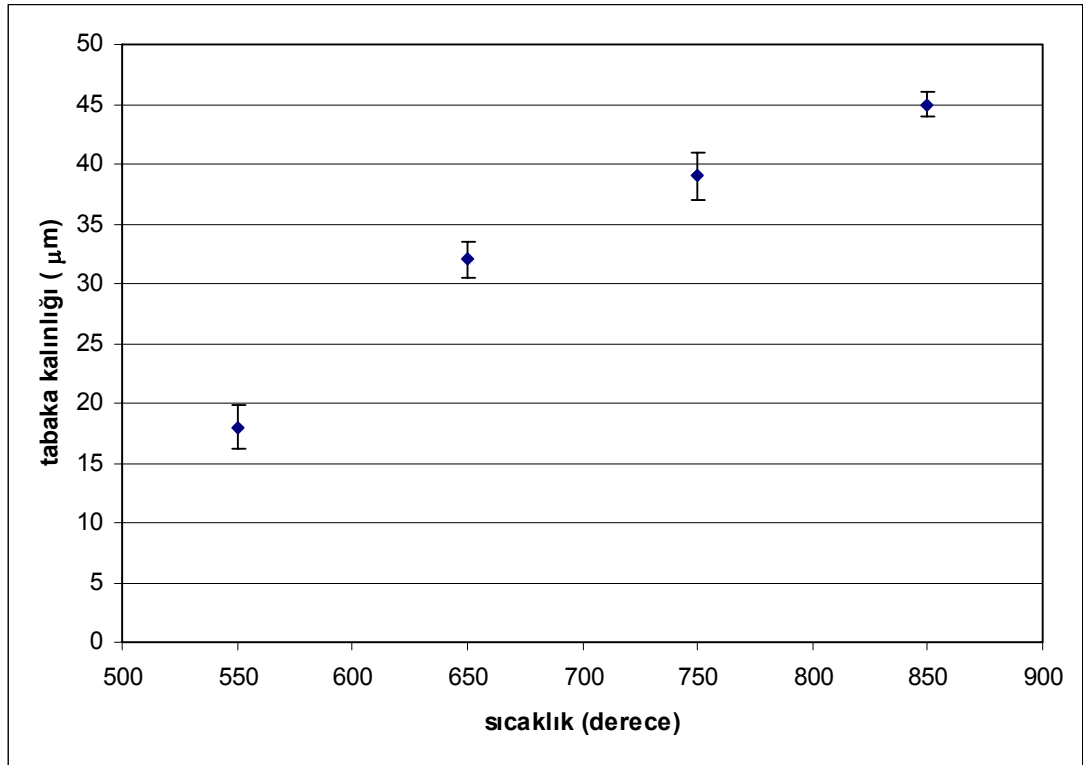
Şekil 4.13. saf titanyumun nitrülenmesi 550 °C, 650 °C, 750 °C, 850 °C de nitrülenmesi sonucu sıcaklık-mikrosertlik (HV) grafiği

Titanyumun nitrülenmesi sonucu yüzeydeki sert tabakanın oluşumuna etki eden faktörler sıcaklık, zaman ve Titanyum – Nitrojen yüzde ağırlık oranlarıdır. Yaptığımız çalışmada uyguladığımız sıcaklıklar (550, 750, 850 °C) ve sürede (12 saat) elde ettiğimiz veriler neticesinde yukarıdaki tablo ortaya çıkmıştır. Titanyumun nitrasyonu sonucunda titanyumun nitrojen ile bağ oluşturmasıyla yüksek sertlikteki TiN ve Ti₂N fazları oluşmaktadır. Fazların oluşumu difüze olan nitrojen atomunun

yüzde ağırlığına bağlıdır. Faz diyagramından görüldüğü üzere nitrojen yüzde ağırlığı 13 olduğunda Ti_2N fazı oluşmaktadır. Nitrojen yüzde ağırlığı 10 ile yaklaşık 22,6 olduğunda TiN fazı oluşmaktadır. Yüzeydeki sertliği arttıran titanyum yüzeyinde nitrojenin difüze olmasıyla oluşan titanyum nitrür fazlarıdır. Sıcaklığın artmasıyla reaksiyon hızının arttığı düşünülebilir. dolayısıyla titanyum nitrür oluşumu ve nitrür fazındaki nitrojen yüzde oranı artacağından, sertlikte doğru orantılı olarak arttığı söylenebilir..

Tablo.4.2. akışkan yatak fırın teknolojisinde nitrülenmiş saf titanyum numuneler üzerinde oluşan TiN tabakasının nitrüleme sıcaklığına bağlı olarak tabaka kalınlığı

Sıcaklık (°C)	Tabaka kalınlığı (µm)
550	18 µm
650	32 µm
750	39 µm
850	45 µm

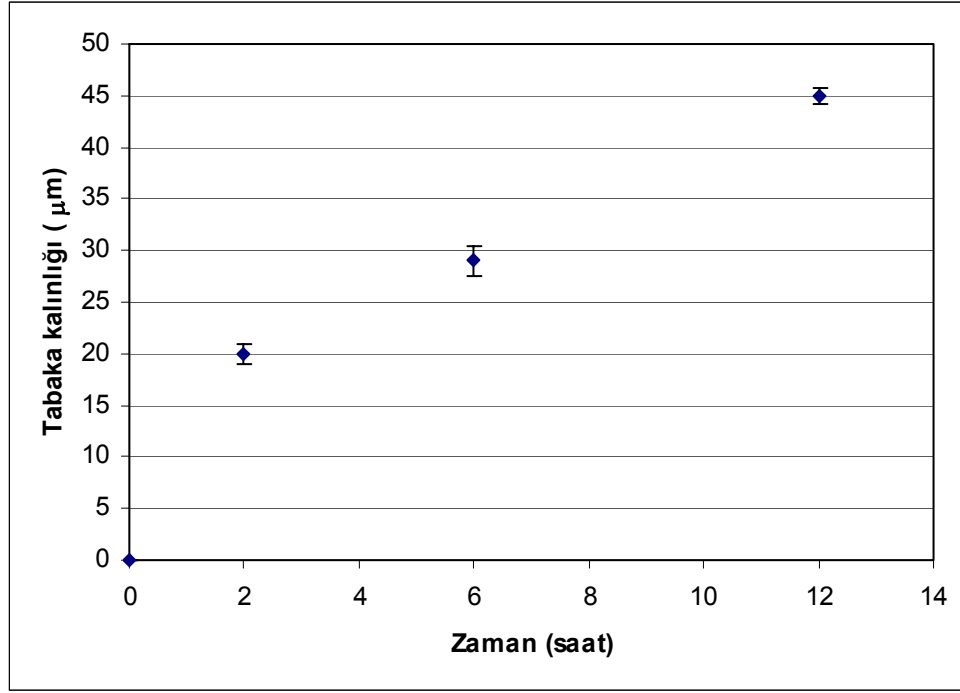


Şekil 4.14. Saf titanyumun nitrülenmesi 550 °C, 650 °C, 750 °C, 850 °C de 12 saat nitrülenmesi sonucu sıcaklık-tabaka kalınlığı (μm) grafiği.

Sıcaklığın artmasıyla difüzyon hızı arttığından nitrojen (N₂) atomları saf titanyum (Ti) içerisine doğru daha fazla ilerler. Bu durum saf titanyum yüzeyinde bulunan titanyum nitrürlerinden oluşan fazın kalınlığını arttırmaktadır.

Tablo.4.3. akışkan yatak fırın teknolojisinde 850 °C de 2, 6 ve 8 saat nitrülenmiş saf titanyum numuneler üzerinde oluşan TiN tabakasının tabaka kalınlığı

Süre (saat)	Tabaka kalınlığı (μm)
2	20 μm
6	29 μm
8	45 μm



Şekil 4.15. Saf titanyumun 850 °C de 2, 6 ve 8 saat nitrülenmesi sonucu sıcaklık-tabaka kalınlığı (μm) grafiği

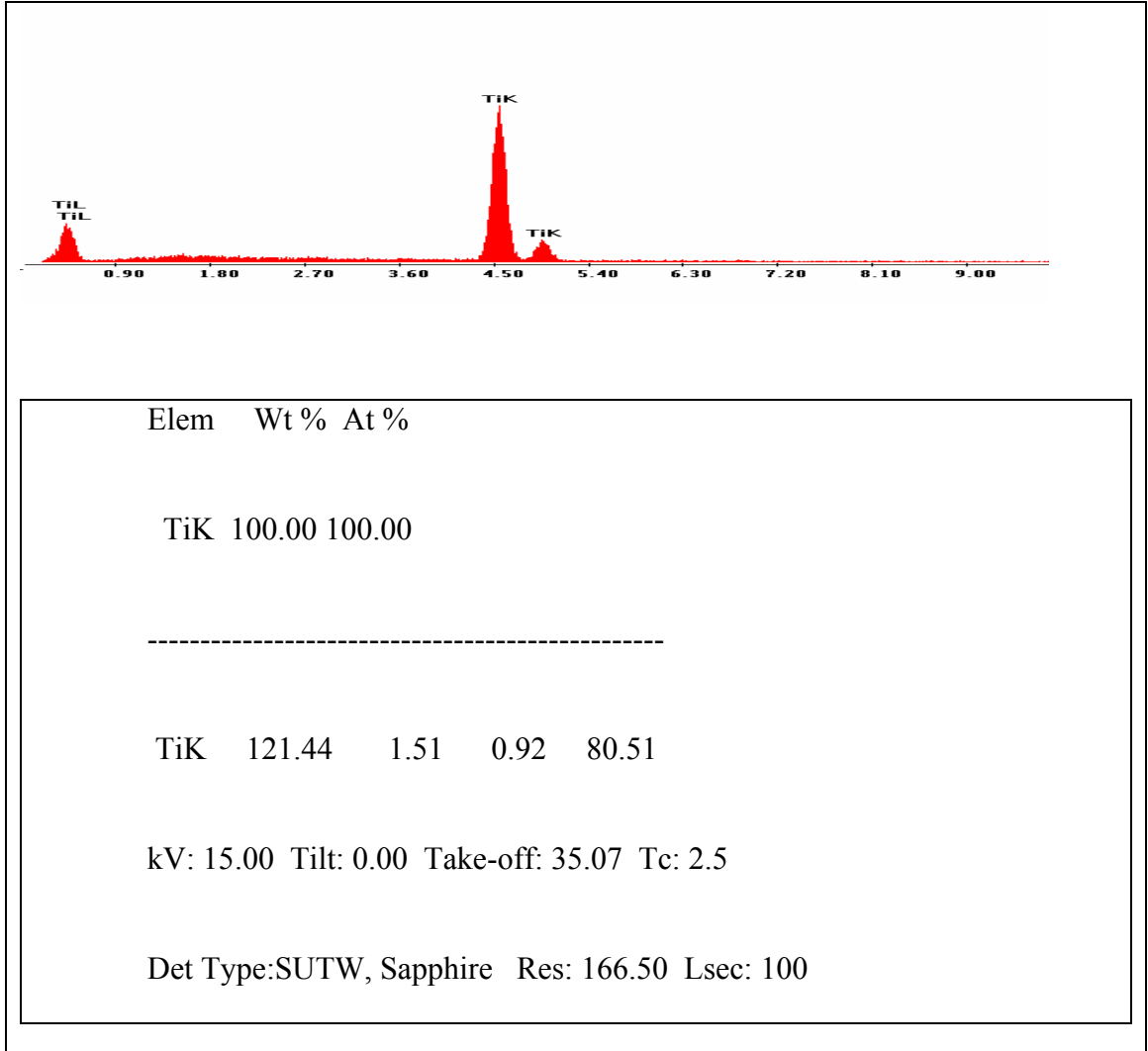
Saf titanyumun 850 °C de ve farklı sürelerde nitrülenmesi sonucunda elde edilen tabaka kalınlıkları farklılık gösterir. Bu tabaka kalınlığı diyagramı parabolik olduğu söylenebilir. Buda bu kinetik olayın difüzyon kontrollü olduğunun ispatıdır.

Azot atomları başta difüze olmaya başladıklarında direk titanyum ile temas ederler. Bu temas sonrası titanyum (Ti) ve azot (N₂) atomları arasındaki kuvvetli bağ oluşturma afinitesi yönünde bağ oluşturarak intermetalik faz olan titanyum nitrürleri oluştururlar (TiN ve Ti₂N) yüzeyde oluşan titanyum nitrürler daha sonra azot atomlarının ilerlemesine engel teşkil ettiklerinden, azot atomlarının difüzyonu yavaşlar. Böylelikle tabaka büyüme hızı zamanla azalarak artış gösterir. Bu difüzyon kontrollü kinetik olaylarda görülen mekanizmadır.

Ayrıca 850 °C de yapılan deneylerden görüleceği gibi artan zamanla beraber sadece tabaka kalınlığı artmaktadır. Tabakanın sertlik değerinde ve oluşan fazlarda herhangi bir değişiklik olmamaktadır.

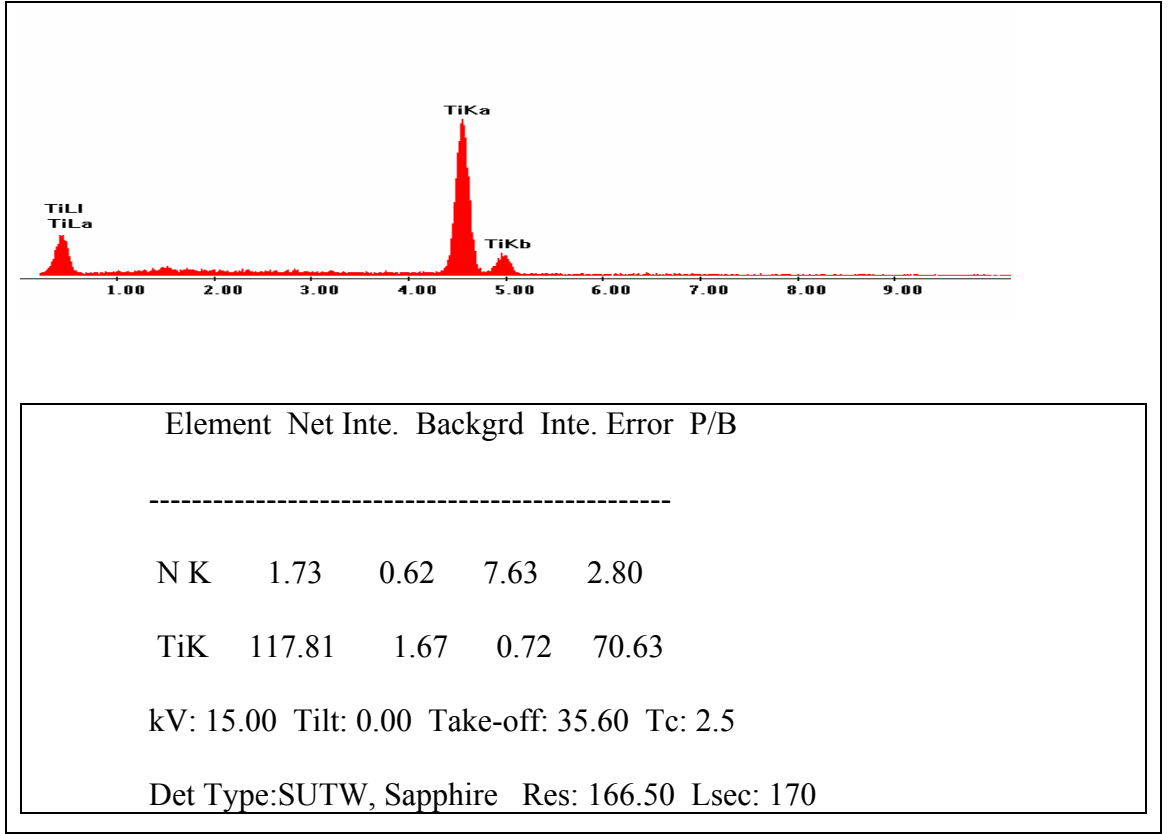
4.3. EDX Ölçümleri

Akışkan yatak fırın teknolojisinde saf titanyumun nitrosyon işlemi sonucunda oluşturulan TiN tabakasında bulunan TiN ve Ti kompozisyon miktarları belirlendi.



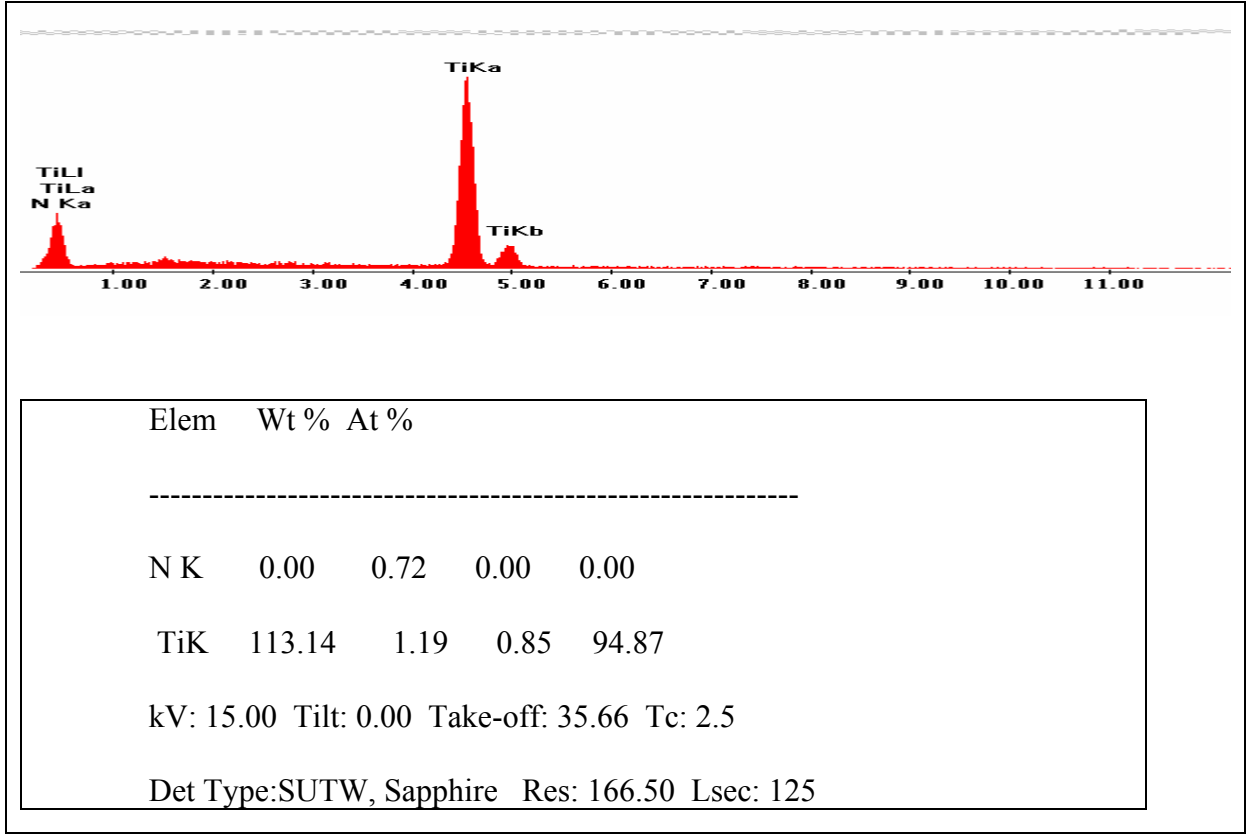
Şekil 4.16. akışkan yatak fırın teknolojisinde 550 °C de 12 saat nitrülenmiş saf titanyumun EDX ölçüm sonucu.

Saf titanyumun 550 °C de 12 saat nitrülenmesi sonucu x-ray difraksiyonu ve SEM görüntüsü sonuçlarına göre yüzeyde çok düşük miktarda TiN oluşumu gerçekleştiği görülmektedir. Fakat difüze olan nitrojen miktarı çok az olduğundan ve azotun atom numarası (7) düşük olduğundan 550 °C de 12 saat nitrülenmiş saf titanyumun EDX ölçüm sonucunda bu durumda görünmediği söylenebilir. Bu kadar düşük miktardaki nitrojen atomlarını EDX cihazı algılayamamaktadır.



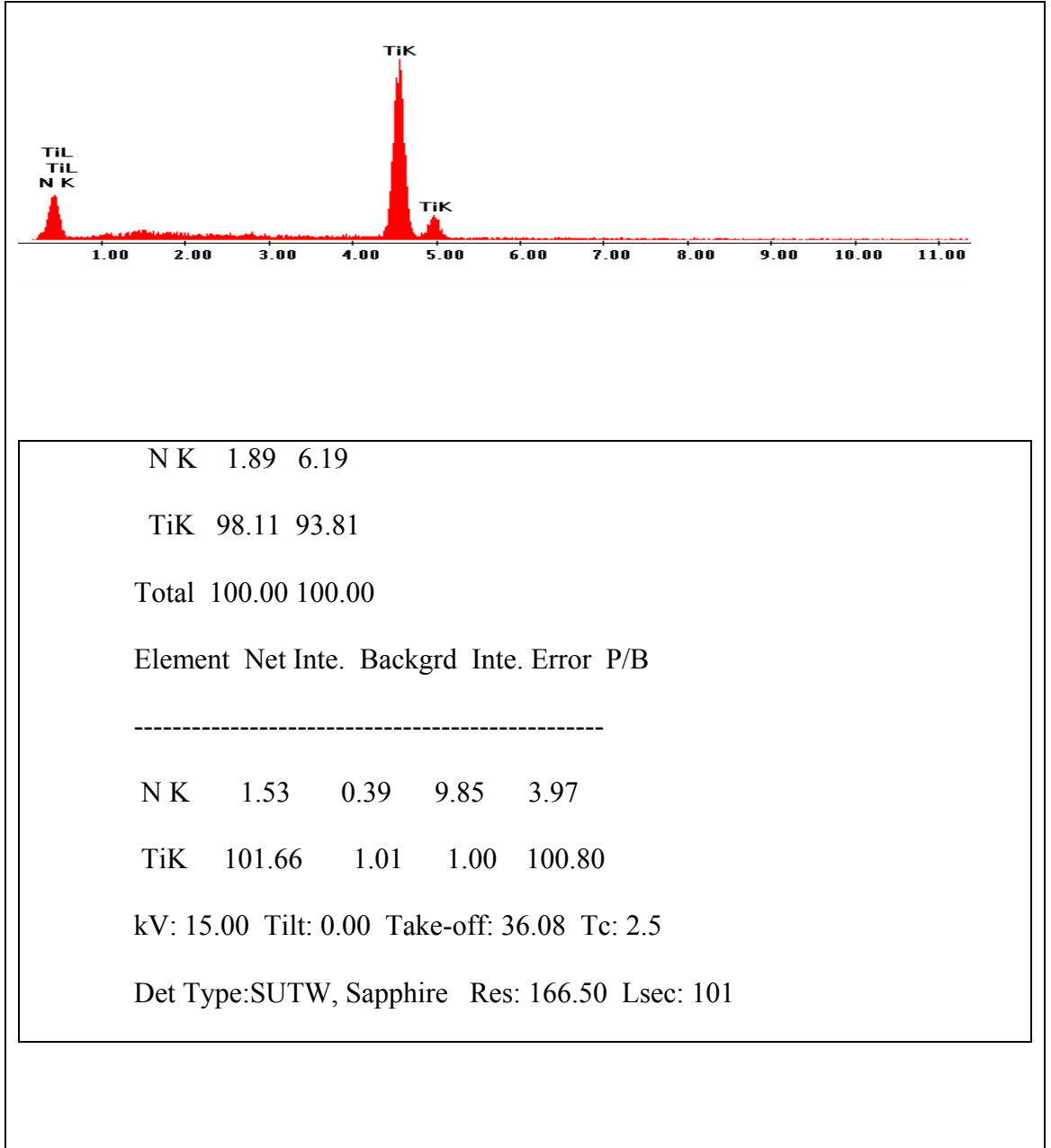
Şekil 4.17. akışkan yatak fırın teknolojisinde 650 °C de 12 saat nitrülenmiş saf titanyumun EDX ölçümü.

EDX ölçümleri TiN tabakası üzerinden alınan ölçümlerin sonucu tabaka içerisinde azot içerdiği görüldü.



Şekil 4.18. akışkan yatak fırın teknolojisinde 750 °C de 12 saat nitrülenmiş saf titanyumun EDX ölçümü.

EDX ölçümleri TiN tabakası üzerinden alınan ölçümlerin sonucu tabaka içerisinde azota rastlanılmadı. Ancak x-ray difraksiyonu ve SEM görüntüsü sonuçlarına göre yüzeyde TiN ve Ti₂N fazlarının oluşumu gerçekleştiği görülmektedir. Azot miktarı az olduğu için EDX cihazı algılayamamaktadır.



Şekil 4.19. akışkan yatak fırın teknolojisinde 850 °C de 12 saat nitrülenmiş saf titanyumun EDX ölçümü.

EDX ölçümleri TiN ve Ti₂N tabakası üzerinden alınan ölçümlerin sonucu tabaka içerisinde azot içerdiği görüldü.

5. SONUÇLAR

Akışkan fırın yatak teknolojisinde 550 °C de 12 saat, 650 °C de 12 saat, 750 °C de 12 saat ve 850 °C de 2, 6, 12 saat sürelerle saf titanyum numuneleri nitrasyon işlemine tabi tutuldular.

(1) Saf titanyum üzerinde oluşan nitrür tabakası düzgün bir morfolojiye sahiptir. Nitrasyon işleminin süresi ve sıcaklığı arttıkça malzeme yüzeyinde oluşan TiN ve Ti₂N tabakaları kalınlığı ve sertliği arttırmaktadır.

(2) Mikroyapı çalışmaları üç farklı bölge gösterdi

(a) Azot difüzyonu sonucu oluşan TiN ve Ti₂N nitrür tabakaları

(b) azotun difüzyonu sonucu kaplama takası ve matris arasında ki azotun katı çözelti halinde bulunduğu geçiş bölgesi

(c) azot emiliminin gerçekleşmediği matrix malzeme.

(3) Altlık malzemenin üzerindeki TiN ve Ti₂N tabakasının sertliği ortalama 550 ile 1100 HV aralığında değişir. Altlık malzemenin sertliği 250 ile 400 HV aralığında değişmektedir. Yüzeyden uzaklaştıkça sertlik değerleri azalmaktadır.

(4) En iyi sonuç 850 °C de 12 saat nitrürlenmiş saf titanyumda elde edilmiştir. Saf titanyumun 850 °C de 12 saat nitrülenmesi sonucunda yüzeyde 1100 HV sertlik ve 45 µm tabaka kalınlığı elde edilmiştir.

(5) Yüzeyde oluşan tabakanın kalınlığı nitrürlenme sıcaklığının ve süresinin artmasıyla artmaktadır. Ayrıca bu kinetik olayın difüzyon kontrollü olduğu da görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. Zhechevaa A., Sha W., Malinov S., Longa A. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods, 29 July 2004
2. Mishra S.C., Nayak B.B., Mohanty B.C., Mills B., Surface nitriding of titanium in arc plasma, *journal of materials processing technology* 132 (2003) 143-148
3. Bellakhal N., Nitriding of titanium by NH₃ RF plasma a study of the corrosion resistance and the mechanical properties of the protective films formed at the solid surface, 2001
4. Liu L., Ernst F., Michal G. M., Heuer A.H., Surface Hardening of Ti Alloys by Gas-Phase Nitridation-Kinetic Control, *Metallurgical and Materials Transactions*, Sep 2005; 36A, 9; Academic Research Library pg. 2429
5. Thongtem S., Thongtem T. and McNallan M.J., High-temperature nitridation of the intermetallic compound TiAl at 1000-1200, *Surface and interface analysis* Surface Interface Analise. 28, 61–64 (1999)
6. Reynoldson R.W., Heat treatment in fluidized bed furnace, 1987
7. Brandes E.A. and Smithells G.B. *Metals Reference Book*, Seventh Edition,
8. Santos E. C., Morita M., Shiomi M., Osakada K., Takahashi M., Laser gas nitriding of pure titanium using CW and pulsed Nd:YAG Lasers *Edson surface & Coatings technology*, 201(2006) 1635-1642
9. Wexler D., Calka A., Mosmah A.Y., Ti-TiN hardmetals prepared by in situ formation of TiN during reactive ball milling of Ti in ammonia, *Journal of alloys and compounds* 309 (2000) 201-207
10. Kobori H., Koike S., Watanabe S., Matsuzaki M., Matsuura H., Akatsuka H., Dependence of nitriding degree of Ti surface by non LTE nitrogen plasma on various plasma parameters, *Thin solid films* 457 (2004) 69-77

11. Bellakhal N., nitriding of titanium by NH₃ RF plasma: a study of the corrosion resistance and the mechanical properties of the protective films formed at the solid surface, *Materials research bulletin* 37 (2002) 2539-2546
12. Man H.C., Cui Z. D., Yue T.M., Cheng F.T., cavitation erosion behavior of laser gas nitrided Ti and Ti6Al4V alloy, *Materials science and engineering A* 355 (2003) 167-173
13. Y Kasukabe., Wang J. J., Yamamura T., Yamamota S., Fujino Y., nitriding transformation of titanium thin films by nitrogen implantation, *Thin solid films* 464-465 (2004) 180-184
14. Zhecheva A., Malinov S., Sha W., Titanium alloys after surface gas nitriding *Surface & Coatings Technology* (2006) 152-161
15. Ettaqi S., Hays V., Hantzpergue J.J., Saindrenan G., Remy J.C., Mechanical structural and tribological properties of titanium nitrided by a pulsed laser *Surface and Coatings Technology*, 100~101 (1998) 428-432
16. Manova D., Gerlach J.W., Neumann H., Assmann W., Mändla S., Phase formation in Ti after high fluence/high temperature nitrogen implantation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 242 (2006) 282–284
17. Pe´rez P., Influence of nitriding on the oxidation behaviour of titanium alloys at 700 °C, *Surface & Coatings Technology* 191 (2005) 293– 302
18. Kasukabea Y., Wangb J.J., Yamamurab T., Yamamotoc S., Fujinoa Y., Nitriding transformation of titanium thin films by nitrogen implantation *Thin Solid Films* 464–465 (2004) 180– 184
19. Thongtem S., Thongtem T., McNallan M., High-temperature nitridation and oxidation of Ti-based alloys, *Surf. Interface Anal.* 2001; 32: 306–309
20. Thongtem S., Boonruang C., Thongtem T. and McNallan M., Nitridation of g-TiAl alloys by direct metal–gas reaction at 1000–1300 K *Surface Interface Anlize* 2005; 37: 765–769

21. Liu L., Ernst F., Michal G.M., and Heuer A.H., Surface hardening of titanium alloys by gas phase nitridation: kinetic control of the nitrogen surface activity, *Metallurgical and Materials Transactions*; Sep 2005; 36A, 9; Academic Research Library pg. 2429
22. Souza G.B., Foerster C.E., Silvaa S.L.R., Serbena F.C., Lepienski C.M., Santos C.A., Hardness and elastic modulus of ion-nitrided titanium obtained by nanoindentation *Surface & Coatings Technology* 191 (2005) 76– 82
23. L'Enfant H., Laurens C., Sainte Catherine M.C., Dubois T., Amouroux J., Kinetics of titanium nitriding under CW CO₂ laser radiation *Surface and Coatings Technology* 96 (1997) 169-175
24. Wanga J.J., Kasukabe Y., Yamamura T., Yamamoto S., Fujino Y., In-situ transmission electron microscope observation of nitriding processes of titanium thin films by nitrogen-implantation, *Thin Solid Films* 464–465 (2004) 175– 179
25. Cui Z.D., Zhu S.L., Man H.C., Yanga X.J., Microstructure and wear performance of gradient Ti/TiN metal matrix composite coating synthesized using a gas nitriding technology, *Surface & Coatings Technology* 190 (2005) 309– 313
26. Manova D., Gerlach J.W., Neumann H., Assmann W., Mändl S., Phase formation in Ti after high fluence/high temperature nitrogen implantation *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 242 (2006) 282–284
27. Tahara H., Ando Y., Onoe K., Yoshikawa T., Plasma plume characteristics of supersonic ammonia and nitrogen/hydrogen-mixture DC plasma jets for nitriding under low-pressure environment *Vacuum* 65 (2002) 311–318
28. Gusev A.I. Nitrogen Partial Pressure of Stoichiometric and Nonstoichiometric Titanium, Vanadium and Niobium Nitrides and Carbonitrides *phys. stat. sol. (b)* 209, 267 (1998) Subject classification: 64.90..b; S1.62
29. İpekoğlu B., 1999 "Titanyum Mineralleri", Maden İhracatçıları Birliği Yayını. DİE Verileri , 2000, İstanbul.
30. Andınç E., "Ağır Minerallerin Araştırılması", 1987 M.T.A. Bölge Yayınları-12

31. Kahriman A., Başçetin A., 2002,Türkiye Demir Cevheri Madenciliği Ve Sorunlari, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü web sayfası, İstanbul.
32. Kurşun İ., 'Ormanlı Terkos Bölgesi Sahil Kumları Etüdü Arazi Çalışması', 1999, İstanbul.
33. Kahriman A., Başçetin A., 2002,Türkiye Demir Cevheri Madenciliği Ve Sorunlari, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü web sayfası, İstanbul.
34. Yalçın B., Yılmaz N., Ark PVD kaplama metoduyla titanyum nitrür (TiN) kaplanmış matkap takımlarında takım aşınmasının deneysel olarak incelenmesi, * Süleyman Demirel Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Makina Eğitimi Bölümü, 2002

ÖZGEÇMİŞ

Elif COŞKUN 1980 yılında Denizlide doğmuştur. Eğitim hayatına 1986 yılında başlamıştır. Emirgan ilkokulundan 1991 yılında mezun olmuştur. 1997 yılında Özel Asfa Lisesinden mezun olduktan sonra aynı sene Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalında başladığı eğitimini 2002 yılında mezun olarak tamamlamıştır. 2002 yılında Hipak Hidrolik Makine Sanayi A.Ş., Viptaş Profil Taşalama Sanayi Ticaret Ltd. Şti. ve 3T ısıt İşlem firmalarının yönetim kurulu üyesi olarak iş hayatına atılmıştır. 2003 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır. Halen bu bölümde eğitimine devam etmektedir.